

Universidade de Évora

Escola de Ciências e Tecnologia

Departamento de Química

Águas do Algarve S.A.

**Remoção de contaminantes emergentes no tratamento de água
para o consumo humano por adsorção em carvões ativados**

Dissertação de Mestrado em Química

Filipe Carrapatoso de Távora Garrido Velho nº6402

Sob a orientação de :

- Doutora Maria do Rosário Teixeira Cortez Noronha Coelho
- Engenheira Helena Maria Gonçalves Lucas dos Santos
- Professor Doutor João Manuel Valente Nabais
- Professora Doutora Paula Cristina Gonçalves Pereira Galacho

ÉVORA

2012

AGRADECIMENTOS

A tese que agora apresento é a face visível de um intenso e gratificante período de estágio, cujo decurso teve lugar no laboratório das Águas do Algarve na estação de tratamento de águas em Tavira, mas também no laboratório de química de superfícies e dos materiais da Universidade de Évora.

Um estágio é sem dúvida, a etapa final onde se colocam em prática todos os conhecimentos adquiridos ao longo da vida académica. Mais do que um trabalho individual, o desenvolvimento de um estágio representa um esforço conjunto entre o aluno e os seus orientadores, além de todas as pessoas que de forma direta ou indireta contribuem para a conclusão e sucesso deste trabalho. A todas estas pessoas gostaria de deixar algumas palavras.

Agradeço à Doutora Rosário Coelho e à Engenheira Helena Lucas por me terem acolhido tão bem na Estação de Tratamento de Águas (ETA de Tavira), por terem acedido supervisionar o meu estágio curricular, por toda a atenção que me dispensaram e, principalmente, por todo o conhecimento que me transmitiram.

De igual modo, estendo os meus agradecimentos ao Professor Doutor João Nabais e à Professora Doutora Cristina Galacho pela supervisão do meu estágio, pela valiosa transmissão de conhecimentos, pelo seu apoio, disponibilidade e pela inesgotável paciência que demonstraram durante este, bem como, ao longo de todo o meu percurso académico.

Gostaria ainda de expressar a minha gratidão à Engenheira Ana Pina, pela inestimável atenção e apoio que me dedicou e também ao Engenheiro Nuno Martins por toda a ajuda prestada.

Aproveito ainda esta oportunidade para agradecer à Professora Doutora Manuela Carrott pela exigência que sempre teve com os seus alunos, por todo o conhecimento transmitido, pela sua disponibilidade e, principalmente, pela forma empenhada e apaixonada com que contribuí para o desenvolvimento desta área de estudo.

Ao Professor Doutor Peter Carrott pelo conhecimento transmitidos nas disciplinas que leccionou e pela sua disponibilidade.

Não posso deixar de referir que este trabalho nunca teria sido executado com tanto prazer se não fosse a amabilidade, a paciência e a ajuda prestada pelos colaboradores dos Laboratórios de Microbiologia e Físico-química da ETA de Tavira, a quem dirijo o meu muito obrigado.

À Luísa e ao Carlos o mesmo sentimento de gratidão, pois sempre demonstraram amizade, e total disponibilidade para ajudar no que fosse preciso.

Aos amigos de longa data, nomeadamente ao Ricardo, Bruno, Sara, André, Pedro, Daniel, Carmen e Cristina que sempre estiveram ao meu lado apesar da minha indisponibilidade frequente, pelo apoio que me deram e constante motivação.

Aos meus pais agradeço o amor, carinho, compreensão, todas as oportunidades dadas e os esforços que fizeram ao longo de toda a minha vida.

Por fim, e esperando não me esquecer de ninguém, quero agradecer a todos os que contribuíram para a realização deste estágio.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo de aplicação de vários tipos de carvões ativados granulares comerciais para a remoção de subprodutos de oxidação (íons bromato, clorito e clorato) originados no tratamento de águas para consumo humano.

As amostras de carvão ativado foram caracterizadas por análise elementar, difração de raios X, determinação do ponto de carga zero, adsorção em fase gasosa e posteriormente testadas, em fase líquida, para as espécies químicas objeto de estudo.

As isotérmicas de adsorção em fase líquida permitiram estimar a capacidade de adsorção das espécies nas diferentes amostras. Seguidamente selecionou-se a melhor amostra de carvão ativado - o carvão granular Norit1240P - para ser testado em coluna, simulando o processo de tratamento real.

Os ensaios exploratórios em coluna revelaram excelentes resultados, indicando a validade e versatilidade da utilização deste carvão no processo de tratamento, assim como a elevada capacidade de adsorção do carvão para as espécies estudadas, promovendo a qualidade e segurança deste tipo de águas, bem como a garantia do cumprimento da legislação e recomendações atuais.

ABSTRACT

Removal of emerging contaminants in water treatment for human consumption by adsorption on activated carbons

The aim of this work was to study the application of several types of commercial granular activated carbon in removing oxidation by-products (bromate, chlorite and chlorate ions) originated in water treatment for human consumption.

The activated carbon samples were characterized by elemental analysis, X-ray diffraction, point of zero charge determination, gas phase adsorption and then tested, in liquid phase, for the selected chemical species.

The adsorption isotherms in liquid phase allowed the estimation of adsorption capacity of these chemical species in the different samples. Then, the best activated carbon sample was selected - Norit1240P – for the column tests, simulating the real treatment process.

These exploratory tests revealed excellent results by indicating the validity and versatility of this carbon application in the water treatment process. This carbon also showed high adsorption capacity for all chemical species ensuring drinking water quality and safety while following legal requirements and current recommendations.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
ÍNDICE.....	v
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xiii
1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1- ENQUADRAMENTO GERAL E OBJETIVOS.....	1
1.2 – GRUPO ÁGUAS DE PORTUGAL.....	3
1.2.1 - ÁGUAS DO ALGARVE S.A.....	4
1.3 - RECURSOS HÍDRICOS	5
1.3.1 – ÁGUAS DE ORIGEM SUBTERRÂNEA.....	5
1.3.2 - ÁGUAS DE ORIGEM SUPERFICIAL.....	5
1.3.3 - GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS	6
1.4- PROCESSO GERAL DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO	6
1.4.1 - DESINFEÇÃO/PRÉ-OXIDAÇÃO	6
1.4.2 - SUBPRODUTOS DE DESINFEÇÃO	8
1.4.3 - REMINERALIZAÇÃO.....	10
1.4.4- COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/DECANTAÇÃO	10
1.4.4.1- COAGULAÇÃO	11
1.4.4.2- FLOCULAÇÃO.....	11
1.4.4.3- DECANTAÇÃO	12
1.4.5- FILTRAÇÃO	12
1.4.6- LAVAGEM DOS FILTROS.....	13

1.4.7- DESINFECÇÃO FINAL	13
1.4.8- CORREÇÃO FINAL DO VALOR DE pH.....	14
1.5- LEGISLAÇÃO	14
1.5.1- LEGISLAÇÃO APLICÁVEL	14
1.5.2- RECOMENDAÇÕES.....	15
1.6- CARVÃO ATIVADO COMO ESTRATÉGIA PARA O CONTROLO DE SUBPRODUTOS DE DESINFECÇÃO	16
1.6.1 - INTRODUÇÃO	16
1.6.2- BREVE PERSPETIVA HISTÓRICA.....	17
1.6.3- PRINCÍPIOS DE ADSORÇÃO E RESPECTIVAS CARACTERÍSTICAS	18
1.6.4 - CARVÃO ATIVADO COMO ADSORVENTE	21
1.6.5 - FORMAS DE CARVÃO ATIVADO	23
1.6.5.1 - MONÓLITOS DE CARVÃO ATIVADO	23
1.6.5.2- CARVÃO ATIVADO EM PÓ	24
1.6.5.3- CARVÃO ATIVADO GRANULAR	25
1.6.6- PAC VERSUS GAC.....	28
1.6.7- ESTRUTURA DO CARVÃO ATIVADO	30
1.6.8- MATERIAIS PRECURSORES.....	31
1.6.9 - PROCESSOS DE ATIVAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA	32
1.6.9.1- CARBONIZAÇÃO.....	33
1.6.9.2- ATIVAÇÃO.....	33
1.6.9.2.1- ATIVAÇÃO FÍSICA	34
1.6.9.2.2- ATIVAÇÃO QUÍMICA	34
1.6.10- CARACTERIZAÇÃO DA QUÍMICA DE SUPERFÍCIE.....	35
1.7- SELEÇÃO DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR.....	38
2 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL	43

2.1- DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	43
2.2-ADSORÇÃO EM FASE GASOSA (ADSORÇÃO DE AZOTO A 77K)	45
2.2.1- ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO	45
2.2.2 - MÉTODO BET	48
2.2.3- MÉTODO DR.....	50
2.2.4 - MÉTODO α_s	50
2.3- ANÁLISE ELEMENTAR	52
2.4- TEOR DE CINZAS.....	53
2.5- PONTO DE CARGA ZERO	53
2.6- ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA.....	53
2.6.1- CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	53
2.6.1.1- MODELO CINÉTICO DE PSEUDO 1ª ORDEM DE LAGERGREN	54
2.6.1.2- MODELO CINÉTICO DE PSEUDO 2ª ORDEM	55
2.6.2- ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO	55
2.6.2.1- MODELO DE LANGMUIR	57
2.6.2.2- MODELO DE FREUNDLICH	58
3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	59
3.1- MATERIAIS ADSORVENTES	59
3.2- REAGENTES E GASES.....	60
3.3- CONDIÇÕES OPERACIONAIS	60
3.3.1- CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E EQUIPAMENTO	60
3.3.1.1- DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO	60
3.3.1.2- ANÁLISE ELEMENTAR.....	61
3.3.1.3- DETERMINAÇÃO DO TEOR EM CINZAS	63
3.3.1.4- DIFRAÇÃO DE RAIOS X	65
3.3.1.5- ADSORÇÃO EM FASE GASOSA (ADSORÇÃO DE AZOTO A 77K)	66

3.3.2- ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA.....	67
3.3.2.1- CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	69
3.3.2.2- ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO.....	70
3.3.3- ENSAIOS EM COLUNA.....	72
4- REGISTO E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS	74
4.1- CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS	74
4.1.1- ANÁLISE ELEMENTAR, TEOR EM CINZAS E PONTO DE CARGA ZERO	74
4.1.2- DIFRAÇÃO DE RAIOS X	75
4.1.3- ADSORÇÃO DE AZOTO A 77K.....	78
4.1.3.1- ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO EM FASE GASOSA.....	78
4.1.3.2- DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TEXTURAIS	80
4.2 -ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA	87
4.2.1- CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	87
4.2.2- ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO	95
4.2.3- ENSAIOS EM COLUNA.....	102
5- CONCLUSÕES	109
6- PERSPETIVAS DE ATIVIDADE FUTURA	111
7- BIBLIOGRAFIA	112

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 – Modelo esquemático do mecanismo de adsorção	19
Fig. 2 – Mecanismo de transferência de massa	19
Fig. 3 – Exemplo de monólitos de carvão ativado.....	24
Fig. 4 –Carvão ativado em pó	25
Fig. 5 – Carvão ativado granular	26
Fig. 6 – Exemplos de aplicação de carvão ativado granular em sistema de filtração	27
Fig. 7 – Estrutura porosa do carvão ativado.	30
Fig. 8 - Estrutura porosa do carvão ativado e tipo de poros.....	31
Fig. 9- Fluxograma do processo de produção de carvão ativado.....	33
Fig. 10 - Principais grupos encontrados na superfície dos carvões ativados Adaptado de	35
Fig. 11 – Representação esquemática do comportamento das superfícies ácidas e básicas contendo oxigênio e elétrons π deslocalizados nos planos basais	36
Fig. 12 - Compostos contendo grupos funcionais básicos.....	37
Fig. 13 - Tamanho e largura das microcristalites.	44
Fig. 14 - Classificação IUPAC dos seis tipos principais de isotérmicas de adsorção física em sistemas gás-sólido.....	45
Fig. 15 – Classificação da IUPAC dos quatro tipos de ciclo de histerese.....	47
Fig. 16 - Principais mecanismos de adsorção	49
Fig. 17 - Representação do efeito da porosidade em hipotéticas isotérmicas de adsorção e correspondentes ao método α_s	52
Fig. 18 - Os quatro passos da adsorção	54
Fig. 19 - Isotérmicas de adsorção mais comuns de soluções aquosas em materiais carbonáceos..	56
Fig. 20 - Analisador elementar	63
Fig. 21 - Pulverizador de bolas.....	63
Fig. 22 - Estufa.....	64
Fig. 23 - Mufla.....	64
Fig. 24 - Balança analítica	64

Fig. 25 - Difratômetro de raios X.....	65
Fig. 26 - Desgaseificador Masterprep.....	66
Fig. 27 - Sistema Quadsorb-Tri	66
Fig. 28 - Cromatógrafo iônico	67
Fig. 29 - Sistema Jar-test	67
Fig. 30 - Ensaios de cinéticos de adsorção em fase líquida no sistema Jar-Test.	69
Fig. 31 - Ensaios batch adsorção em fase líquida no sistema Jar-Test.	71
Fig. 32 - Ensaios em coluna.....	73
Fig. 33 - Difratogramas de raios X das amostras de carvões ativados.....	76
Fig. 35 - Representação das isotérmicas de adsorção a 77K das amostras CECA e Norit.....	79
Fig. 36 - Representação BET das amostras CECA e Norit.	81
Fig. 37 - Representação α_s das amostras CECA e Norit.	82
Fig. 38 - Representação DR das amostras CECA e Norit.....	83
Fig. 39 - Cinética de adsorção de íons clorito na amostra Norit1240.....	91
Fig. 40 - Cinética de adsorção de íons clorito na amostra Norit1240p	91
Fig. 41 - Cinética de adsorção de íons clorito na amostra Norit830w.....	91
Fig. 42 - Cinética de adsorção de íons clorito na amostra Ceca1240w	92
Fig. 43 - Cinética de adsorção de íons clorato na amostra Norit1240.....	92
Fig. 44 - Cinética de adsorção de íons clorato na amostra Norit1240p	92
Fig. 45 - Cinética de adsorção de íons clorato na amostra Norit830W.....	93
Fig. 46 - Cinética de adsorção de íons clorato na amostra CECA1240W	93
Fig. 47 - Cinética de adsorção de íons bromato na amostra CECA1240W	93
Fig. 48 - Cinética de adsorção de íons bromato na amostra Norit1240P.....	94
Fig. 49 - Cinética de adsorção de íons bromato na amostra Norit1240	94
Fig. 50 - Cinética de adsorção de íons bromato na amostra Norit830W.....	94
Fig. 52 - Taxa de remoção de íons clorito.	106
Fig. 53 - Diagrama de saturação do carvão ativado.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens do cloro e de espécies cloradas na desinfecção de águas para consumo humano.....	7
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens do ozono na desinfecção de águas para consumo humano ..	8
Tabela 3 - Fatores de dependência do processo de adsorção	20
Tabela 4 - Representações e comprimentos de ligação das espécies consideradas.	38
Tabela 5 - Valores de raio de Van der Waals para os átomos considerados.	40
Tabela 6 – Materiais base e respetiva estrutura porosa	41
Tabela 7 – Características dos reagentes e gases utilizados nos diferentes métodos de análise. .	60
Tabela 8 – Programação sequencial do analisador elementar.	62
Tabela 9 - Ensaio batch para as soluções com iões clorito e clorato	70
Tabela 10 - Ensaio batch para as soluções com iões bromato.....	70
Tabela 11 – Análise elementar, teor em cinzas e ponto de carga zero.	74
Tabela 12 – Caracterização microcristalina das amostras.....	77
Tabela 13 - Parâmetros estruturais calculados a partir da análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras de carvão ativado granular.....	86
Tabela 14 - Parâmetros cinéticos da adsorção de iões clorito, clorato e bromato nas amostras de carvão ativado.	88
Tabela 15 - Dados experimentais iniciais obtidos para as isotérmicas de adsorção de iões clorito e clorato nos carvões ativados.....	96
Tabela 16 - Parâmetros obtidos dos modelos de Langmuir e de Freundlich para as amostras testadas com iões clorito e clorato.	98
Tabela 17 - Quantidade adsorvida e respetivas taxas de remoção obtidas através das isotérmicas de adsorção em fase líquida para os iões clorito e clorato.	98
Tabela 18 - Dados experimentais obtidos para os ensaios de isotérmicas de adsorção de iões bromato nos carvões ativados	100
Tabela 19 - Parâmetros obtidos dos modelos de Langmuir e de Freundlich para as amostras testadas com iões bromato.	101
Tabela 20 - Quantidade adsorvida e respetiva taxa de remoção obtidas através das isotérmicas de adsorção em fase líquida para os iões bromato.....	101

Tabela 21 - Dados experimentais obtidos para os ensaios preliminares em coluna.	103
Tabela 22 - Dados experimentais obtidos para os ensaios em coluna.....	105
Tabela 23 - Resumo do valor dos parâmetros obtidos para os ensaios em coluna	106

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

US.EPA	Agência de Proteção Ambiental Norte Americana
OMS	Organização Mundial de Saúde
AdP	Águas de Portugal
EGF	Empresa Geral de Fomento
ETA	Estação de Tratamento de Águas
THMs	Trihalometanos
DBPs	Subprodutos de desinfecção
HAAs	Ácidos haloacéticos
NOM	Matéria orgânica natural
IRAR	Instituto Regulador de Águas e Resíduos
ERSAR	Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
pe	Ponto de ebulição
BET	Brunauer, Emmet e Teller
pcz	Ponto de Carga Zero
VOCs	Compostos orgânicos voláteis
PAC	Carvão ativado em pó
GAC	Carvão ativado granular
C_{π}	Superfície gráfica do carvão ativado
λ	Comprimento de onda

Θ	Ângulo de Bragg
$d(hkl)$	Distância entre planos de índices de Miller (hkl)
$L(hkl)$	Dimensões médias das microcristalites
n_{ads}	Quantidade de gás adsorvida por unidade de massa de adsorvente
P	Pressão de equilíbrio do adsorativo
P^o	Pressão de saturação de vapor do adsorativo
T	Temperatura
ρ_L	Densidade do adsorativo líquido
n^a_m	Capacidade da monocamada
A_{BET}	Área superficial pelo método BET
C_{BET}	Constante BET
E_1	Energia molar de adsorção da primeira camada
E_L	Energia molar de condensação do adsorativo
σ	Valor da área efetiva de uma molécula de adsorvato na monocamada
TVFM	Teoria do preenchimento volúmico de microporos
n_{mic}	Capacidade dos microporos
R	Constante dos gases ideais
E_o	Energia característica de adsorção
β	Coeficiente de afinidade
V_o	Volume microporoso obtido pelo método DR
M	Massa molar
α_s	Variável reduzida do método α_s

A_s	Área superficial pelo método α_s
V_p	Volume microporoso pelo método α_s
S_{EXT}	Área da superfície externa
k_1	Constante cinética de 1ª ordem
q_t	Quantidade adsorvida no tempo t
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
t	Tempo
k_2	Constante cinética de 2ª ordem
C_i	Concentração inicial
C_{eq}	Concentração em equilíbrio
m_{CA}	Massa de carvão ativado
V	Volume de solução
q_a	Quantidade adsorvida de adsorvato por peso de adsorvente
q_m	Capacidade de adsorção máxima de adsorvato
C_e	Concentração da solução no equilíbrio
b	Coeficiente de afinidade
K_F	Constante de Freundlich
n_f	Expoente de Freundlich
I.d	Limite de detecção da espécie pelo aparelho de análise
ASTM	Norma da Sociedade Americana para testes e materiais

1 - INTRODUÇÃO

1.1- ENQUADRAMENTO GERAL E OBJETIVOS

A água é um bem essencial à vida e à sobrevivência dos seres vivos mas um bem finito que urge racionar e reaproveitar.

Por ser essencial e existirem reservas limitadas, a água é cada vez mais um bem estratégico. Discute-se o seu uso racional, a sua temida e aparente inevitável escassez e a degradação das suas reservas, pois dela depende a qualidade de vida no planeta. Desta forma a existência de estações de tratamento de águas é fundamental para a manutenção da qualidade e segurança das águas que chegam até as populações.

O tipo de tratamento de água indispensável em sistemas públicos é a desinfecção, que conduz à destruição dos microrganismos patogénicos (transmissores de doenças) eventualmente existentes. Este tratamento é aplicável mesmo quando a água captada não está contaminada com o objetivo de prevenir efeitos nocivos de possíveis contaminações no sistema de transporte (*adução*) e *distribuição* até ao consumidor.

O tratamento da água consiste em inúmeras etapas e, se por um lado são eliminados contaminantes e substâncias indesejáveis, por outro são, por vezes, originados subprodutos igualmente indesejáveis, que devem ser controlados e, se necessário, eliminados ao longo do processo.

Os subprodutos de desinfecção como, por exemplo, as espécies químicas bromatos, cloritos e cloratos são originados durante a etapa de pré-oxidação.

As espécies com bromatos são produzidas caso existam iões brometo na água bruta, e se for adotado o processo de pré-oxidação por ozono. A existência deste contaminante numa água para consumo humano está associada a problemas de carácter adverso para a saúde pública, existindo estudos que indicam que esta espécie conduz a um elevado risco de doenças cancerígenas. Desta forma a legislação atual estabelece um limite para a concentração de ião bromato na água tratada de 10µg/L [1-3].

Por outro lado, se o processo de pré-oxidação escolhido for por cloro, nomeadamente por dióxido de cloro, gerado este a partir de clorito de sódio e ácido clorídrico, a reação entre este e a matéria orgânica natural encontrada na água irá produzir as espécies químicas cloritos e cloratos. A presença de iões clorito e clorato em água para consumo humano encontra-se associada por sua vez a problemas como a anemia e a efeitos adversos no sistema nervoso central. Contudo, os valores paramétricos para os iões clorito e clorato não estão contemplados na legislação atual, no

entanto vão sendo criadas recomendações por parte de instituições internacionais como a Organização Mundial de Saúde - OMS, a Agência de Proteção Ambiental Norte Americana - US.EPA, e em Portugal a Entidade Reguladora dos Serviços de Água e Resíduos - ERSAR, de forma a estabelecer valores guia para a concentração destas espécies, que atualmente se encontram nos 700µg/L para ambas as espécies [4-6].

A Águas do Algarve S.A. encontra-se sustentada numa filosofia empresarial à qual está intimamente subjacente uma vincada consciência ambiental de valorização dos recursos naturais, cumprindo simultaneamente todos os requisitos legais que se lhe encontram associados.

Assim, tendo por base os pressupostos apresentados, foi possível promover a realização de um estudo de investigação com o intuito de minimizar as concentrações dos subprodutos de desinfecção na água tratada, realizado no âmbito da Dissertação do Mestrado em Química, na empresa Águas do Algarve S.A. com orientação científica e pedagógica da Universidade de Évora.

Neste sentido o presente trabalho teve como principal objetivo o estudo de aplicação de vários tipos de carvões ativados comerciais, tendo em vista a remoção de contaminantes emergentes derivados de subprodutos de desinfecção do tratamento de água para consumo humano, nomeadamente, as espécies químicas bromatos, cloritos e cloratos, promovendo assim uma maior qualidade e segurança da água para consumo humano, bem como a garantia do cumprimento da legislação e recomendações atuais, antecipando igualmente futuros enquadramentos neste âmbito.

1.2 – GRUPO ÁGUAS DE PORTUGAL

A Águas de Portugal (AdP) foi constituída em 1993 ao abrigo do direito comercial privado com acionistas públicos, tendo como prioridade o desenvolvimento dos sistemas multimunicipais de abastecimento de água e de saneamento de águas residuais, no sentido de ultrapassar a fragmentação que caracterizava aqueles setores, condição necessária para a evolução pretendida [7].

Em 2000 as participações do estado português na área do ambiente foram integradas no grupo AdP, nomeadamente a Empresa Geral do Fomento (EGF) enquanto *sub-holding* para o tratamento e valorização de resíduos sólidos urbanos, que se constituiu como uma nova unidade de negócios do grupo. Com a criação dos sistemas multimunicipais nos domínios do abastecimento de água, do saneamento de águas residuais e do tratamento e valorização de resíduos sólidos urbanos, reuniram-se as condições de base para a AdP levar por diante a sua missão em termos de melhoria das condições ambientais e de saúde pública [7].

Recentemente, verificou-se a necessidade de reformular o modelo institucional com base no qual se constituíram os sistemas multimunicipais. Foi assim definido e legalmente aprovado um novo modelo organizativo para os serviços de águas e resíduos, assente na celebração de contratos de parceria entre o estado e as autarquias locais, modelo esse que foi adotado para a criação de duas novas empresas em 2009 [7].

O grupo AdP agrega hoje mais de 40 empresas que atuam nos domínios do abastecimento de água, do saneamento de águas residuais, do tratamento e valorização de resíduos, na área das energias renováveis, em serviços partilhados e em mercados internacionais.

Integrando o setor empresarial do estado, o grupo AdP assume um papel de grande contribuidor para os objetivos operacionais dos planos estratégicos sectoriais do país, os quais nos domínios de abastecimento de água e de saneamento de águas residuais são servir cerca de 95% da população com sistemas públicos de abastecimento de água, e cerca de 90% da população com sistemas públicos de saneamento de águas residuais urbanas. No domínio do tratamento e valorização de resíduos os objetivos materializam-se na implementação de um novo modelo de gestão sustentada de resíduos que visa a redução da deposição de resíduos em aterro e o aumento das recolhas seletivas de materiais de embalagem e de resíduos urbanos biodegradáveis [7].

1.2.1 - ÁGUAS DO ALGARVE S.A.

A empresa Águas do Algarve S.A. pertence ao grupo Águas de Portugal e é responsável pelo abastecimento público de água à quase totalidade do Algarve. Foi criada em 2000 através do Decreto-lei 168/2000, de 5 de Agosto, resultado da fusão das sociedades Águas do Barlavento Algarvio e Águas do Sotavento Algarvio, que eram até à data as concessionárias dos Sistemas Multimunicipais de Captação, Tratamento e Abastecimento de Água ao Barlavento e Sotavento Algarvios, respetivamente, agora integrados no Sistema Multimunicipal de Abastecimento de Água ao Algarve [8].

As estações de tratamento de água, ETA, são o local onde se produz água potável a partir de água bruta captada em origens de água superficial e/ou subterrânea. O processo de tratamento a implementar numa ETA depende da origem da água bruta (subterrânea ou superficial) e das suas características, e cada vez mais se recorre a técnicas sofisticadas [9,10].

Do Sistema Multimunicipal de abastecimento de Água do Algarve fazem parte quatro ETA's:

Duas destas estações pertencem ao Sotavento Algarvio - a ETA de Tavira e a ETA de Beliche, sendo a capacidade máxima de produção destas de 190.000 m³/dia e 12.960 m³/dia, respetivamente. Estas são alimentadas por água proveniente das albufeiras de Odeleite, Beliche. A água tratada nestas estações destina-se à distribuição em alta aos concelhos de Alcoutim, Castro Marim, Faro, Loulé, Olhão, S. Brás de Alportel, Tavira e Vila Real de Santo António, todos pertencentes ao Sistema Multimunicipal de Abastecimento de Água do Algarve, podendo se necessário, através da Estação Elevatória Reversível, abastecer a partir do Barlavento algarvio. Duas outras estações pertencem ao Barlavento Algarvio - a ETA de Alcantarilha e de Fontaínhas, têm a capacidade máxima de produção de 259.200 m³/dia e 25.920 m³/dia, respetivamente. Estas são alimentadas a partir das albufeiras da Bravura, do Funcho, de Odelouca e de águas subterrâneas provenientes do aquífero Querença – Silves [8].

A água tratada nestas estações destina-se à distribuição em alta aos concelhos de Albufeira, Aljezur, Lagoa, Lagos, Monchique, Portimão, Loulé (Oeste), Silves e Vila do Bispo, todos pertencentes ao Sistema Multimunicipal de Abastecimento de Água ao Algarve, podendo se necessário, através da estação elevatória reversível, abastecer a partir do Sotavento algarvio [8].

1.3 - RECURSOS HÍDRICOS

1.3.1 – ÁGUAS DE ORIGEM SUBTERRÂNEA

A qualidade natural das águas subterrâneas depende das condições geológicas dos terrenos da bacia hidrográfica. As águas subterrâneas, quando disponíveis em quantidade suficiente são preferíveis, dada a uniformidade das suas características físico-químicas, a sua melhor qualidade microbiológica e o seu baixo teor em matéria orgânica. Por vezes apresentam o inconveniente de uma excessiva mineralização, a qual está dependente da natureza geológica dos terrenos. A caracterização deste tipo de águas exige o conhecimento do seu sentido de escoamento e da natureza das formações geológicas donde tributam, de modo a assegurar que as fontes de poluição, eventualmente existentes a montante não afetem a origem. Embora a indústria possa ter efeitos localizados de alguma gravidade na qualidade das origens de água, é a natureza da agricultura intensiva que, em geral, tem um impacto mais insidioso, sendo na maioria das vezes de difícil controlo, nomeadamente no caso das águas subterrâneas. Os compostos mais nefastos associados a este tipo de poluição difusa são os pesticidas.

As águas de origem subterrânea que apresentem proteção adequada são consideradas de fraco risco; pelo contrário, se existem condições de proteção deficientes, as origens tornam-se mais vulneráveis à contaminação, o que vai exigir maior cuidado no seu controlo e tratamento [9].

1.3.2 - ÁGUAS DE ORIGEM SUPERFICIAL

Quando a origem utilizada é superficial exigem-se padrões elevados na sua qualidade bem como grande especificidade nas atividades de monitorização. É, porém, difícil encontrar origens deste tipo sem influência antropogénica. Na maioria dos casos esta influência traduz-se por um aumento da concentração de substâncias tóxicas e não tóxicas e pela ocorrência de organismos patogénicos nas reservas hídricas.

Torna-se assim cada vez mais difícil dispor de águas de superfície com qualidade adequada para serem distribuídas após uma simples desinfecção. A maioria requer um tratamento bem mais complexo para que sejam próprias para consumo humano.

Para caracterizar e controlar a qualidade de origens superficiais devem selecionar-se, como pontos de amostragem os locais onde a massa de água é homogénea, a montante das captações e a jusante das fontes de poluição que, eventualmente, as possam afetar [9].

1.3.3 - GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS

O abastecimento público de água em Portugal, nomeadamente na região algarvia, realizava-se principalmente a partir de recursos subterrâneos, no entanto foram surgindo problemas de qualidade na água devido ao uso excessivo de produtos agroquímicos ou mesmo através da contaminação dos solos derivado à exploração agropecuária onde metabolitos de fármacos foram contaminando os solos e, através de escorrências, os lençóis aquáticos subterrâneos. Toda esta situação levou a um aumento do consumo de água de outras fontes. Assim, estes fatores conduziram ao desenvolvimento de políticas de abastecimento de água bruta baseadas na utilização de recursos superficiais, em detrimento de recursos subterrâneos [9].

1.4- PROCESSO GERAL DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO

Apresentam-se e descrevem-se em seguida as principais etapas de tratamento de água para consumo humano baseiam-se essencialmente nas tecnologias que estão implementadas ou são utilizadas nas estações de tratamento de água da empresa Aguas do Algarve, SA.

1.4.1 - DESINFEÇÃO/PRÉ-OXIDAÇÃO

A desinfeção e o processo de tratamento de águas são inegavelmente um dos mais importantes avanços da saúde pública do século XX. De facto tem ajudado a reduzir mortes e doenças causadas por agentes patogênicos presentes na água em países desenvolvidos.

O primeiro passo no tratamento da água bruta consiste na pré-oxidação das substâncias presentes, nomeadamente da matéria orgânica, micropoluentes e metais. Os oxidantes mais utilizados são o ozono produzido no local a partir de oxigénio líquido, que é evaporado, havendo também a utilização de uma pequena quantidade de azoto líquido que catalisa a reação de produção de ozono. Em alternativa ao ozono, a pré-oxidação pode ser realizada com cloro, ou seus derivados, nomeadamente dióxido de cloro entre outros [11].

Atualmente existem vários tipos de desinfetantes (espécies oxidantes) e a utilização destas depende do tipo de desinfeção que se pretende, considerando as vantagens e desvantagens.

Seguidamente são apresentadas duas tabelas com as principais características dos agentes oxidantes mais utilizados [12,13].

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens do cloro e de espécies cloradas na desinfecção de águas para consumo humano [12,13].

DESINFETANTE	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Cloro, Hipoclorito e derivados	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Forte poder oxidante e bactericida ▪ Facilidade de emprego ▪ Elevado poder de desinfecção residual ▪ Oxida ferro, magnésio e derivados ▪ Decompõe sulfureto de hidrogénio, cianetos, amoníaco e outros compostos azotados 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Rigorosas condições de transporte e armazenamento ▪ Risco para a saúde em caso de fuga ▪ Formação de cloratos, e subprodutos de desinfecção, tais como os trihalometanos (THMs) e Ácidos haloacéticos (HAAs)
Dióxido de cloro	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Forte poder oxidante e desinfetante, elimina todos os tipos de microrganismos, incluindo cistos, bactérias e vírus ▪ Facilidade de emprego ▪ Elevado poder de desinfecção residual ▪ Não forma THMs ▪ Não forma brometos nem bromatos ▪ Facilita remoção de ferro e magnésio da água por meio da sua rápida oxidação e formação de óxidos precipitados 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Formação de iões clorito e clorato ▪ Geração somente <i>in-situ</i>
Cloraminas	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elevado poder de desinfecção residual ▪ Removem gosto e odores desagradáveis ▪ Previnem a formação de biofilmes no sistema de distribuição 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Desinfetante e agente oxidante fraco, comparando com cloro ▪ Não efetivo contra vírus e cistos ▪ Formam cloratos, haloacetoneitrilos, cloraminas orgânicas, nitritos e nitratos

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens do Ozono na desinfecção de águas para consumo humano [12,13].

DESINFETANTE	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Ozono	<ul style="list-style-type: none">▪ Forte poder oxidante e bactericida▪ Oxida ferro, magnésio e derivados▪ Não forma THMs▪ É um bom coadjuvante da coagulação▪ Remove gosto e odores desagradáveis	<ul style="list-style-type: none">▪ Forma ácidos haloacéticos▪ Forma iões bromato▪ Não assegura efeito residual de desinfecção

1.4.2 - SUBPRODUTOS DE DESINFEÇÃO

O processo de desinfecção da água é indispensável para evitar a propagação de doenças, no entanto os subprodutos que se formam apresentam um elevado risco para a saúde humana. Estes subprodutos são compostos que se formam a partir da reação de cloro e bromo, com matéria orgânica natural presente nas águas.

Diversos estudos têm demonstrado uma forte correlação entre a presença de subprodutos de desinfecção (DBP's) na água potável e efeitos adversos à saúde [14]. A presença dessas substâncias nocivas na água da rede dos consumidores constitui uma grande preocupação para as empresas de tratamento de águas, autoridades ambientais e para toda a população em geral.

Desta forma, é importante determinar quais os subprodutos de desinfecção de cada tipo de desinfetante a fim de elaborar estratégias para a sua remoção.

Atualmente, os DBP's conhecidos podem ser agrupados nos seguintes quatro grupos [14]:

Grupo 1

Trihalometanos (*THMs*): são compostos por uma molécula base de metano com átomos de halogêneos substituindo três dos quatro átomos de hidrogênio. As espécies halogenadas podem ser o cloro ou o bromo. *THM's* incluem o triclorometano (CHCl_3), também conhecido por clorofórmio, o bromodiclorometano (CHBrCl_2), clorodibromometano (CHBr_2Cl) e o tribromometano (CHBr_3), igualmente designado por bromofórmio. Alguns efeitos nocivos deste tipo de substâncias em humanos consistem em problemas de fígado, rins e do sistema nervoso central, para além de um potencial risco de cancro.

Grupo 2

Ácidos Haloacéticos (*HAAs*): são compostos constituídos por uma molécula de ácido acético com átomos halogenados, substituindo os átomos de hidrogênio localizados ao lado do grupo COOH . As espécies halogenadas podem ser cloro e bromo. Os *HAAC's* são agrupados em três categorias: ácidos monohaloacético (CH_2XCOOH) com um átomo de halogéneo, ácidos dihaloacético (CHX_2COOH) com dois átomos de halogéneo, e ácidos trihaloacético (CX_3COOH) com três átomos de halogênio. Estes três grupos têm propriedades químicas e biológicas distintas. Este tipo de substâncias acarreta a um elevado risco de cancro.

Grupo 3

DBP's inorgânicos compõem o terceiro grupo, onde as espécies clorito e clorato são os produtos da reação entre o dióxido de cloro e matéria orgânica natural (*NOM*). Os efeitos nocivos deste tipo de substâncias em humanos podem traduzir-se em anemia e efeitos adversos ao nível do sistema nervoso central.

Grupo 4

DBP's provenientes da ozonização, incluem produtos formados a partir da reação entre o ozono e *NOM*. Os três tipos mais comuns são os aldeídos, os cetoácidos e os ácidos carboxílicos. Adicionalmente, a reação do ozono com iões brometo existentes na água origina bromatos. Este tipo de substâncias conduz a um elevado risco de cancro.

A formação de *DBP's* não se deve à reação entre o metano e cloro no caso de *THM's*, ou entre ácido acético e cloro no caso dos *HAA's*. Os *DBP's* são o produto de reações complexas entre *NOM* e desinfetantes como o cloro, e bromo.

A formação de subprodutos de desinfecção pode ser resumida pela seguinte "equação" [15]:

$\text{HOCl} + \text{Br}^- + \text{NOM} \rightarrow \text{Trihalometanos} + \text{Ácidos haloacéticos} + \text{Outros DBP's halogenados}.$

Pouco se sabe sobre os efeitos carcinogénicos ou tóxicos de muitos DBP's que estão presentes na água potável [16]. A especiação e concentração de DBP's na água potável é afetada pela matéria orgânica natural, cloro residual, brometos inorgânicos, tempo de reação e pH [17].

A concentração de DBP's pode ser controlada por remoção dos precursores de DBPs, reduzindo a reatividade dos precursores através do uso de desinfetantes alternativos (cloraminas, ozono, dióxido de cloro, radiação ultravioleta), e/ou por remoção de DBP's após a formação.

No entanto, um dos métodos de tratamento mais eficaz no controlo da presença de DBP's é a remoção por adsorção dos contaminantes com carvão ativado.

1.4.3 - REMINERALIZAÇÃO

Este passo é também conhecido por recarbonatação. Esta técnica de tratamento tem por objetivo o aumento do pH e do teor de cálcio, contribuindo para a formação de uma capa de proteção contra a corrosão eletroquímica nas condutas e restantes estruturas, promovendo adicionalmente uma maior qualidade das características organoléticas da água para consumo [11].

A remineralização é realizada geralmente com recurso a utilização de hidróxido de cálcio "Cal", com um complemento de dióxido de carbono. Em meio aquoso, o CO_2 origina ácido carbónico, um ácido fraco capaz de reagir com compostos alcalinos transformando-os em bicarbonatos neutros, obtendo-se assim um meio suficientemente tamponado no valor de pH desejado.

1.4.4- COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/DECANTAÇÃO

O processo de coagulação/floculação é realizado nas câmaras de mistura rápida. Esta operação consiste na distribuição acelerada e uniforme dos reagentes: coagulante (sal de alumínio) e, se necessário é adicionada uma suspensão de carvão ativado (para eliminar matéria orgânica e toxinas produzidas por determinadas espécies de algas, sobretudo cianobacterias) por toda a massa líquida, seguidamente realiza-se a separação das componentes da mistura líquida com base na sua densidade [11].

1.4.4.1- COAGULAÇÃO

Por coagulação química entende-se a destabilização dos coloides por meio de reagentes químicos que anulam as forças repulsivas existentes entre eles.

O seu objetivo fundamental é a remoção de material em suspensão, em particular aquele cujas dimensões e peso não permitem a sua sedimentação gravítica – partículas coloidais, geralmente com dimensões inferiores a 10 µm, nomeadamente:

- Substâncias que conferem turvação e cor;
- Substâncias que provocam sabor e cheiro;
- Bactérias e outros microrganismos;
- Algas e outros organismos planctónicos.

Estas partículas não se aglomeram porque têm cargas elétricas superficiais negativas, repelindo-se umas às outras. A coagulação química é conseguida por adição de coagulante, sendo o mais comum o sulfato de alumínio, cujos iões Al^{3+} contribuem para o incremento da força iónica do meio. Estes iões apresentam carga contrária à das partículas coloidais, provocando a sua desestabilização, por neutralização das cargas elétricas superficiais, sendo assim possível a sua agregação a outras partículas. Desta forma, as partículas podem aumentar a sua dimensão e ganhar peso, por aglutinações sucessivas, formando-se precipitados (flocos) que, ao sedimentarem, permitem a sua separação da fase líquida.

1.4.4.2- FLOCULAÇÃO

Por floculação entende-se a aglomeração dos coloides desestabilizados quando estes estão em contacto uns com os outros.

O objetivo da floculação é permitir que os flocos recém-formados colidam e se aglomerem até atingirem dimensões e características tais que permitam a sua separação da fase líquida, geralmente por ação gravítica. Esta fase surge integrada no decantador lamelar, na medida em que a água é forçada a atravessar o manto de lamas que funciona como um “filtro”, já que durante o seu cruzamento as partículas coloidais desestabilizadas e os flocos já formados vão chocar com os que constituem o manto, ficando assim retidos.

1.4.4.3- DECANTAÇÃO

A decantação consiste, por definição, na separação das fases sólida e líquida por deposição devido à ação da força gravítica, das partículas sólidas em suspensão no líquido, uma vez que estas apresentam peso específico superior ao da água. Caso as partículas apresentem peso inferior ao da água a separação das partículas realizar-se-ia por flotação [11].

A água a decantar segue desde a câmara de mistura rápida por um canal, sendo aspirada pela torre de vácuo ou “cloche” e forçada a entrar no decantador.

Seguidamente a água a decantar atravessa então um manto de lamas que retém as partículas coloidais destabilizadas e os flocos já formados. À medida que os flocos se forem acumulando nas paredes das lamelas vão ganhando tamanho e peso tais que acabam por deslizar em direção ao manto de lamas. A água decantada é descarregada das caleiras gerais de recolha dos decantadores para a caleira geral de distribuição dos filtros.

À medida que o manto de lamas cresce o seu excesso vai sendo descarregado para fossas de fundo inclinado denominadas concentradores, que como o nome indica, provocam a concentração das lamas, que são então conduzidas para o tanque de recuperação de lamas, e posteriormente encaminhadas para tratamento.

1.4.5- FILTRAÇÃO

O objetivo fundamental da filtração é a remoção das partículas que foram arrastadas pela água decantada (material em suspensão e substâncias coloidais), podendo promover a redução do número de microrganismos [11].

A filtração consiste em fazer a água decantada atravessar um meio poroso, que no tratamento convencional de águas de abastecimento é geralmente a areia.

Consoante a velocidade de filtração seja baixa (no máximo 0,5 m/h) ou elevada (no mínimo 5 m/h), assim a filtração se classifica em lenta ou rápida, respetivamente.

Na filtração rápida predominam as ações de filtração mecânica, abrangendo o efeito de superfície, responsável pela remoção das partículas de dimensões maiores à superfície do meio poroso, e a ação intersticial, em que as partículas de qualquer dimensão podem ser retidas nos pontos de contacto entre os grãos do material filtrante. A areia a utilizar nos filtros deverá estar de acordo com a filtração a praticar, de tal forma à obtenção de água com a qualidade pretendida. A seleção da granulometria do meio filtrante é condicionada pelas características das partículas a reter, nomeadamente a sua dimensão, pelo funcionamento do filtro em termos de

velocidade de atravessamento do meio (velocidades menores exigem granulometria mais fina), e pelos mecanismos de filtração predominantes.

A areia que constitui o meio filtrante assenta sobre um fundo falso constituído por placas com boquilhas coletoras que recolhem a água filtrada, e que aquando da lavagem do filtro distribuem homogeneamente o ar e a água de lavagem no sentido contrário ao da filtração.

1.4.6- LAVAGEM DOS FILTROS

O ciclo de lavagem deve ter início quando a água filtrada já não apresentar a qualidade requerida ou por se atingir a perda de carga terminal, ou seja, quando não for possível produzir água filtrada à velocidade desejada devido à colmatação do leito ou ainda sempre que a unidade estiver um longo período sem funcionar.

A lavagem dos filtros é feita em contracorrente, fazendo-se passar numa primeira fase ar, seguida de ar e água, e finalmente água, tornando assim o processo de lavagem mais eficiente. Todas as fases são ainda complementadas pela utilização de água de varrimento.

A água de lavagem é elevada a partir da cisterna de água de lavagem dos filtros e entra pelas boquilhas, promovendo a interação entre as partículas. Assim, as partículas de areia, ao interagirem umas com as outras, fazem com que as partículas coloidais leves se libertem dos poros e sejam transportadas junto com a água de lavagem. Após alguns minutos este caudal é fechado e as partículas de areia assentam no lugar.

A água resultante do processo de lavagem sai dos filtros para um canal central que a descarrega num canal geral de onde segue para a cisterna da água da lavagem dos filtros. A partir desta, a água é conduzida para o decantador (lamelar do tipo “Densadeg” no caso da ETA de Tavira). Para ser recuperada a água e reintroduzida normalmente após decantação para redução da concentração de sólidos e oxidação (ozonização) de sobrenadantes na linha de tratamento, antes de seguir novamente para a linha de tratamento.

1.4.7- DESINFEÇÃO FINAL

O objetivo da desinfeção é a destruição ou a inativação da totalidade dos microrganismos patogénicos existentes na água [11].

Assim e de forma a eliminar microrganismos que tenham eventualmente escapado ao tratamento e a garantir uma proteção à água distribuída face a potenciais contaminações ao longo da rede, é adicionada uma concentração de cloro residual na água tratada que deverá ser

superior a 0,5 mg/L segundo a OMS, tal que, ao chegar ao consumidor esta se encontre entre os 0,2-0,3 mg/L [1-3, 18].

1.4.8- CORREÇÃO FINAL DO VALOR DE pH

A correção final do pH da água é feita igualmente à saída da cisterna de água filtrada com recurso a água de cal preparada a partir da suspensão de leite de cal em saturadores de cal. Como a cal contém impurezas, estas acabam por formar lamas que são tratadas juntamente com as lamas do processo e da água de lavagem dos filtros [11].

Posteriormente, a água é armazenada nas cisternas de água tratada, em seguida nos reservatórios iniciais, de onde é conduzida graviticamente até aos pontos de entrega do sistema multimunicipal de abastecimento de água no sotavento Algarvio. No caso da ETA de Tavira os restantes pontos de entrega são abastecidos com recurso a bombagem através de sete estações elevatórias.

1.5- LEGISLAÇÃO

Assegurar a qualidade da água para consumo humano constitui um objetivo primordial nas sociedades atuais, ponderada a sua importância para a saúde e a necessidade de salvaguardar e promover a sua utilização sustentável.

Atualmente Portugal já possui serviços de abastecimento de água e tratamento de águas em geral modernos, fiáveis e com garantia de qualidade segundo os padrões europeus. Para tal tem contribuído em grande parte a legislação atual referente à água para consumo humano, que impõe a parâmetros rigorosos e que obriga a que estes sejam cumpridos invariavelmente pelas instituições competentes.

1.5.1- LEGISLAÇÃO APLICÁVEL

Decreto – Lei n.º 306/07 de 27 de Agosto

O Decreto – Lei n.º 306/07 de 27 de Agosto estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, revogando o Decreto – Lei n.º 243/2001, que transpôs, como referido anteriormente, para a ordem jurídica interna a Diretiva n.º 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro.

Este decreto estabelece a necessidade de garantir a desinfecção como processo de tratamento para a redução da percentagem de incumprimentos dos valores paramétricos relativos aos parâmetros microbiológicos, assim como a definição e a implementação de um programa de controlo operacional, uma vez que é essencial o controlo regular e frequente de todos os componentes do sistema de abastecimento, para que se otimize a qualidade da água.

Para além destas razões, existem outras que, embora de menor importância foram clarificadas no presente decreto-lei.

O artigo 11º deste decreto-lei considera a espécie química bromato como um parâmetro conservativo, pelo que estabelece o seu controlo obrigatório para as entidades gestoras que produzem água para consumo humano, devendo efetuar-se com a frequência estabelecida para as entidades gestoras em baixa.

No anexo I, do referido diploma, a parte I define valores normativos para parâmetros microbiológicos, a parte II para parâmetros químicos e a parte III para parâmetros indicadores, enquanto que o anexo II, do mesmo diploma, refere-se ao controlo da qualidade da água.

Segundo este decreto-lei a concentração de bromatos presentes na água tratada, exigida por lei (25µg/L antes de 25/12/2003) foi reformulada pela OMS que recomenda o valor máximo de 10 µg/L assegurando a qualidade da água para consumo humano nas sociedades atuais, ponderando a sua importância para a saúde e a necessidade de salvaguardar e promover a sua utilização sustentável. Desta forma após a data 25/12/2008 a concentração de máxima de bromatos presentes na água tratada, exigida por lei tem o valor paramétrico de 10 µg/L, o valor normativo apresenta-se neste Decreto-Lei, no anexo I, parte B, com o referido valor [1-3].

1.5.2- RECOMENDAÇÕES

Na água tratada para consumo humano existem outras espécies nocivas que não estão contempladas na legislação atual, assim, entidades como a Organização Mundial de Saúde e em Portugal, o Instituto Regulador de Águas e Resíduos e Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos advertem para problemas ligados a desinfecção de águas para consumo humano, recomendado valores limite para a concentração de alguns subprodutos de desinfecção.

De acordo com o manual da OMS "WHO Guidelines for Drinking-water Quality 2008" [4] e com as recomendações "n.º 5 2007" e "ERSAR n.º 2 2011" [5,6] foram estabelecidos valores guia provisórios para o caso dos subprodutos de desinfecção como o de 700 µg/L para o caso das espécies químicas cloritos e cloratos.

1.6- CARVÃO ATIVADO COMO ESTRATÉGIA PARA O CONTROLO DE SUBPRODUTOS DE DESINFEÇÃO

1.6.1 - INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os carvões ativados tem despertado um grande interesse devido à sua grande aplicabilidade em diversas áreas. Estes materiais podem ser usados, por exemplo como suporte para catalisadores, adsorventes, eléctrodos em células de combustível, na purificação de água, na separação de gases e cromatografia [19, 21-23, 24].

Entre as várias aplicações dos carvões ativados como adsorventes, destaca-se a adsorção de substâncias orgânicas como a matéria orgânica natural (NOM), ou ainda trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos (HAAs), iões bromato (BrO_3^-), clorato (ClO_3^-), clorito (ClO_2^-), assim como a maior parte das substâncias precursoras e subprodutos de desinfeção, além dos agentes que originam gosto e odor em águas.

As várias aplicações dos carvões ativados devem-se ao facto destes materiais apresentarem elevado volume poroso, e área superficial específica, estabilidade térmica e mecânica além de possuírem grupos funcionais na sua superfície. No entanto, o crescente interesse na utilização de carvões ativados em novas aplicações tem sido devido à capacidade destes materiais poderem interatuar com moléculas não só na sua superfície externa mas fundamentalmente na sua estrutura porosa.

Em geral, os carvões ativados são apresentam uma estrutura porosa complexa, normalmente constituída por microporos, podendo também possuir meso e macroporos.

A presença de microporos em carvões ativados é essencial para a adsorção de pequenas moléculas na fase gasosa/líquida. Já a presença de meso e macroporos permite a adsorção de moléculas volumosas, como por exemplo, vitaminas, corantes ou polímeros. Porém, a existência de poros maiores não é apenas importante na adsorção de moléculas mais volumosas, mas também para uma boa difusão no sistema poroso, adicionalmente esta característica permite que estes materiais possam ser utilizados numa série de novas aplicações.

O processo de produção de carvões ativados consiste na carbonização de um precursor que pode ser de origem natural ou sintética, ao qual se segue um processo de ativação. Estes dois passos são efectuados simultaneamente no processo de ativação química.

1.6.2- BREVE PERSPECTIVA HISTÓRICA

Desde os primórdios da antiguidade que o processo de adsorção, embora não consciencializado, era já referenciado em alguns manuscritos Sâncritos, Egípcios e Gregos. Hipócrates, considerado o pai da Medicina, alertava já para a importância da ebulição e da filtração da água em leitos de carvão antes do seu consumo [19- 22].

A base para a produção industrial de carvões ativados foi estabelecida só no início do século XX visando a substituição de carvões produzidos a partir de ossos carbonizados utilizados no processo da refinação do açúcar. O carvão ativado desta época era preparado pela carbonização de uma mistura de origem vegetal na presença de metais clorados ou pela ação de dióxido de carbono ou vapor de água nos materiais carbonizados [23].

A produção de carvão ativado com vista a adsorção de gases foi impulsionada durante a Primeira Guerra Mundial, no fabrico de máscaras contra gases tóxicos [23].

Na década de 30, os carvões ativados eram também produzidos a partir de precursores como a serradura por ativação química com cloreto de zinco, e eram utilizados como peneiros moleculares para a recuperação de solvente e para a remoção de benzeno em torres de dispersão de gases carbonizados [23].

Desde então a indústria química e farmacêutica têm desenvolvido tanto do ponto de vista teórico como prático o processo de adsorção, quer em fase gasosa como líquida.

A purificação de água para abastecimento por adsorção de contaminantes indesejados em adsorventes sólidos tem uma história curta quando comparada à de outros processos. Só na segunda metade do século XIX, foram implementados em estações de tratamento de água filtros de carvão (não ativado).

Algumas décadas depois, em 1930, surgem nos Estados Unidos, as primeiras aplicações de carvão ativado como tecnologia de tratamento de água para fins de abastecimento público, para a remoção de odor e sabor. Já nesta altura surgem algumas tentativas de utilização deste tipo de material visando a eliminação de cloro em águas residuais submetidas a extensos processos de cloração [25,26].

Em meados dos anos 70, o interesse na adsorção como processo eficiente para a remoção de compostos orgânicos da água tratada ganhou importância à medida que aumentaram as preocupações em relação aos efluentes, cada vez mais contaminados por descargas industriais, produtos químicos utilizados no setor da agropecuária e por águas residuais.

Apesar da grande utilização de carvões ativados para o controlo de gosto e odor em águas de abastecimento, durante cerca de 40 anos (período compreendido entre os anos 30 aos 70), pouco ou quase nada se avançou tecnologicamente nesta área, uma vez que pequenas doses de carvão ativado eram já suficientes para uma remoção eficiente de contaminantes.

Na prática, a maior parte do conhecimento referente à teoria e aplicação do processo de adsorção para o tratamento de água deu-se nas últimas décadas, não só por curiosidade científica, mas também pelo facto de vivermos num mundo globalizado onde a informação circula de forma praticamente instantânea, gerando uma sociedade mais sensibilizada e esclarecida para os problemas que afetam o planeta enquanto um todo. Estas pressões ocorrem nos mais diferentes âmbitos, grupos organizados de cidadãos, entidades reguladoras, que dispõem de cada vez maiores ferramentas legislativas e tecnológicas para cumprir a sua função, ou até dos próprios governos dos países industrializados.

Assim, por força desta alteração de paradigma deparamo-nos com novas barreiras e desafios que, para serem ultrapassados com sucesso, requerem novas abordagens ao nível dos conceitos, processos, materiais e até considerações económicas, ambientais e de saúde pública, obrigando assim à necessidade de se produzir água com padrões de potabilidade cada vez mais rigorosos e restritivos.

1.6.3- PRINCÍPIOS DE ADSORÇÃO E RESPECTIVAS CARACTERÍSTICAS

O termo adsorção é definido pela IUPAC como o enriquecimento de um ou mais componentes na interface gás-sólido [27], ou seja, consiste na transferência de moléculas de gás ou de soluto (adsorvivo) de uma fase fluida para a superfície de um sólido (adsorvente), de forma que a concentração de gás ou de soluto na interface seja mais elevada do que no fluido [27-29].

Existem vários tipos de adsorventes utilizados no tratamento de água, destacando-se os carvões ativados, resinas, óxidos de metais e aluminossilicatos.

A figura 1 representa um modelo esquemático dos tipos de interações existentes entre o adsorvente, adsorvato e solvente.

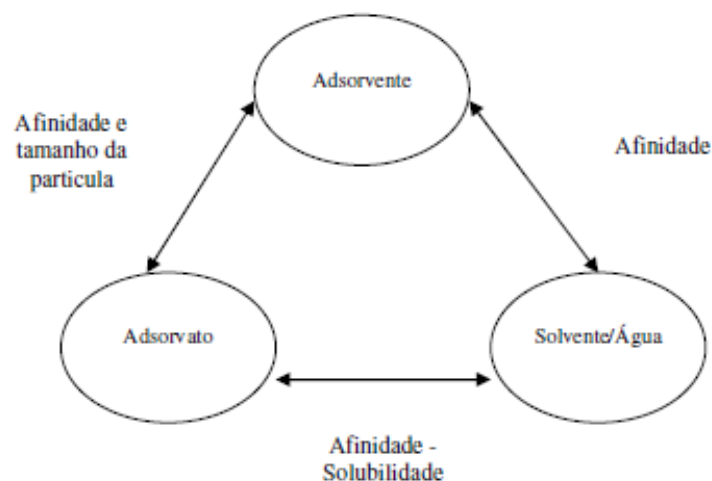


Fig. 1 – Modelo esquemático do mecanismo de adsorção [32].

A afinidade existente entre o adsorvente e o adsorvato estabelece forças de interação que normalmente controlam o processo de adsorção [30-31]. No entanto, a afinidade entre o adsorvato e o solvente (ex. solubilidade) tem um papel muito significativo na adsorção. Por exemplo, em solução aquosa, compostos hidrofóbicos têm baixa solubilidade estes tendem a adsorver-se rapidamente na superfície do material [32].

A capacidade de adsorção dependerá das forças de interação que existem entre os três componentes.

O processo de adsorção inicia-se quando o adsorvato em solução é transportado até a camada limite que circunda a partícula de adsorvente. O transporte ocorre por difusão, seguidamente o adsorvato é transportado até a camada estacionária circundante da partícula adsorvente, passa através dos poros, sendo, finalmente adsorvido como é observado na figura 2 [33-35].

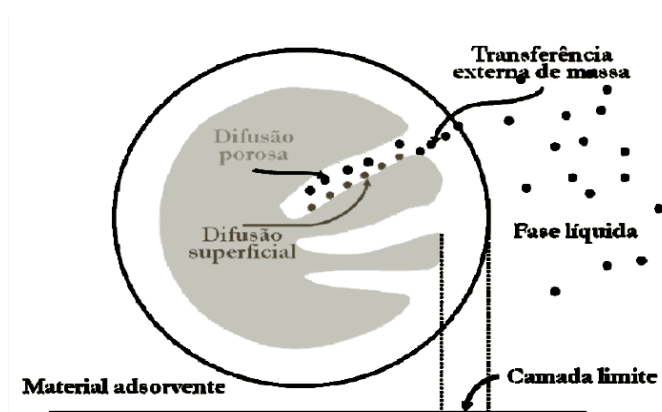


Fig. 2 – Mecanismo de transferência de massa [35].

O tamanho molecular das espécies e o tamanho de poro do material são importantes na taxa de adsorção, uma vez que é o tamanho do material adsorvente que determina o tempo requerido para o transporte dentro dos poros, ou seja, os locais em que ocorre adsorção. O tamanho dos poros desempenha também um papel de grande importância, uma vez que o tamanho da molécula adsorvida deve ser da mesma ordem de grandeza, embora ligeiramente inferior ao tamanho dos poros, caso contrário, a molécula não consegue chegar aos sítios de adsorção, permanecendo assim livre em solução. Assim, num carvão em que predomine a existência de microporos, a eficiência de remoção de compostos orgânicos de maior peso molecular é baixa, enquanto a eficácia de remoção de pequenas moléculas é elevada. As características da fase líquida, pH, temperatura, e o tempo de contacto entre o adsorvente e o adsorvato podem também influenciar significativamente o processo de adsorção.

De facto, existem vários fatores que podem influenciar o processo de adsorção e devem ser avaliados de forma a obter-se uma máxima eficiência. Seguidamente são descritos na tabela 3 os principais fatores que influenciam este processo [36,37].

Tabela 3 - Fatores de dependência do processo de Adsorção [36,37].

FATORES DE DEPENDÊNCIA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO		
Natureza do Adsorvente	Natureza do Adsorvato	Processo de Adsorção
Área Superficial	Polaridade	Temperatura
Distribuição de tamanho de poros	Hidrofobicidade	Polaridade do solvente
		Velocidade de agitação
Conteúdo de cinzas	Tamanho da molécula	Razão Molar/Mássica sólido-líquido
		Tamanho das partículas
Densidade	Solubilidade	Concentração inicial (adsorvato e adsorvente)
Tipos de grupos funcionais presentes na superfície	Acidez ou basicidade	Presença de outras espécies competindo pelos sítios de adsorção.

1.6.4 - CARVÃO ATIVADO COMO ADSORVENTE

Os carvões ativados são sólidos amorfos com a presença de algumas zonas pontuais microcristalinas, constituídos por folhas de anéis aromáticos condensados numa estrutura porosa com um elevado grau de desorganização. Estes materiais, são obtidos a partir da carbonização de precursores com um elevado teor em carbono, e na generalidade dos casos, apresentam baixo teor de hétéroelementos (oxigénio, hidrogénio, fósforo e azoto) [38,39]. Estes hétéroelementos conferem polaridade à superfície do adsorvente, favorecendo a adsorção de diferentes tipos de moléculas [40,41]. Estes materiais possuem ainda eletrões deslocalizados nas folhas aromáticas e a possibilidade de interagirem com substâncias orgânicas (apolares) por forças de Van der Waals, para além disso a superfície dos carvões é anfotérica e consoante o ponto de carga zero e o pH da solução pode existir a ionização de variados grupos superficiais, ou seja, nas extremidades destas folhas aromáticas os grupos funcionais são capazes de sofrer ionização consoante o pH do meio, e portanto capazes de adsorver moléculas polares como por exemplo ácidos, álcoois, tióis, aldeídos, cetonas, ésteres, entre outros [42]. No entanto não se deve descurar o facto de a porosidade também desempenhar um fator de grande relevância.

Estes materiais podem conter até 20% de matéria mineral (cinzas) e são caracterizados por apresentarem uma estrutura bastante heterogénea, tanto em relação à sua geometria como em relação à sua composição química. A heterogeneidade geométrica é o resultado da forma e do tamanho do sistema poroso. Por sua vez, a heterogeneidade química está associada à presença de diferentes grupos funcionais na superfície, principalmente grupos oxigenados que se localizam na periferia da estrutura gráfica [40,41].

No que diz respeito à capacidade de adsorção, não é possível generalizar que qualquer tipo de carvão ativado terá elevada eficiência para a remoção de compostos específicos. A massa molecular, assim como outros fatores dos compostos a serem removidos, são variáveis extremamente importantes na escolha de um carvão ativado, uma vez que teremos que ter em conta o tamanho do sistema poroso para cada tipo de carvão de forma a promover uma correta e eficiente remoção [43-46].

Os carvões ativados podem ser obtidos a partir de uma grande variedade de matérias-primas sob diferentes formas, entre as quais pó, grânulos e monólitos.

O carvão ativado é avaliado através de testes capazes de prever a sua capacidade de adsorção. Os parâmetros que normalmente se utilizam para a seleção de um carvão são os seguintes:

-
- **Granulometria:** para carvões granulares, geralmente entre 0,5 e 4 mm, para carvões em pó predominantemente tamanhos menores que 0,15-0,30mm [47].
 - **Estrutura do poro:** o tamanho dos poros condiciona o tamanho das moléculas a adsorver. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica os poros em: Microporos (< 2 nm), Mesoporos (2 – 50 nm) e Macroporos (> 50 nm) [48].
 - **Coefficiente de uniformidade:** Devem estar compreendidos entre 1,7 e 2 mm para que ocorra estratificação durante a lavagem [47, 49].
 - **Índice de iodo:** método através do qual se determina a quantidade de iodo adsorvida em condições específicas. O índice de iodo é um indicador da quantidade de microporos, uma vez que sendo as moléculas de iodo muito pequenas vão entrar neste tipo de poros [49, 50].
 - **Número de azul de metileno:** método através do qual se determina a quantidade de azul de metileno adsorvida em condições específicas. Este número é um indicador da presença (quantidade) de meso e macroporos, uma vez que estas moléculas são demasiado grandes para entrar nos microporos, e apenas serão adsorvidas em poros maiores [49, 50].
 - **Número de melaço:** devido ao sistema poroso alguns carvões apenas conseguem adsorver moléculas grandes. O número de melaço é indicativo do teor em mesoporos/macroporos (poros > 2 nm) por adsorção de melaço em solução [49]. Por exemplo, dados dois carvões ativados com volume poroso aproximado, aquele que contiver maior número de melaço apresentará maior número de poros mais largos (meso/macroporos), resultando numa difusão mais eficiente ao nível do sistema poroso.
 - **Teor em cinzas:** o conteúdo em cinzas depende do tipo de matéria-prima e do processo de fabrico. A quantidade de cinzas reduz a atividade global do carvão ativado, assim como o processo de reativação [49].
 - **Número de dureza:** é um teste à resistência mecânica do material, onde se avalia a resistência do carvão quando submetido a desgaste por atrito num moinho com bolas de aço (Ro-Tap). Neste teste é calculado o peso do resíduo de massa de carvão que passa por um peneiro de dimensão específica após o desgaste [49].
-

-
- **Número de abrasão:** é igualmente um teste de resistência do material. No entanto, neste caso é calculada a diferença entre o tamanho inicial das partículas de carvão e após o material ser exposto ao desgaste no Ro-Tap [49].
 - **Densidade:** é a relação massa por unidade de volume de carvão ativado, incluindo o seu volume de poros e espaços interparticulares [49].
 - **Área superficial:** é a área superficial determinada pelo método B.E.T (Brunauer, Emmett and Teller), através dos dados de adsorção e desadsorção de azoto sob condições específicas. É expressa, geralmente, em m^2/g [49].
 - **Ponto de carga zero (pcz):** devido ao carácter anfotérico da superfície do carvão ativado as propriedades da superfície são influenciadas pelo valor de pH da solução onde se encontra o material, assim o valor de pH da solução ao qual a carga global da superfície do carvão é nula, designa-se por ponto de carga zero – pcz [51]. Desta forma, para valores de pH da solução superiores ao pcz, a carga da superfície é predominantemente negativa. Para valores de pH inferiores ao pcz a carga da superfície é predominantemente positiva [51].
 - **Grupos Superficiais:** a dissociação de grupos funcionais ácidos e básicos originam respetivamente carga superficial negativa e positiva. Por outro lado, a carga superficial positiva pode dever-se ainda à existência de regiões ricas em eletrões π , nas camadas gráficas, que atuam como bases de Lewis, as quais aceitam prótons da solução aquosa [52,53].

1.6.5 - FORMAS DE CARVÃO ATIVADO

1.6.5.1 - MONÓLITOS DE CARVÃO ATIVADO

Os monólitos de carvão ativado conforme exemplificado na figura 3 são filtros muito eficientes e rentáveis para a remoção de compostos orgânicos voláteis (VOC's, inseticidas, pesticidas e solventes industriais) presentes em água para consumo humano.



Fig. 3 – Exemplo de monólitos de carvão ativado [54].

Os monólitos de carvão ativado são constituídos por misturas de um ou vários tipos de carvões combinados com polímeros que são pulverizados como um pó fino, em seguida são moldados sob alta pressão (600 a 800 toneladas) em formas variadas dependendo do equipamento e aplicação. Ao contrário de outras formas de carbono, os monólitos são filtros de classe industrial. São produzidos em vários tamanhos e com diferentes diâmetros, são resistentes fisicamente, portanto não colapsam sob a alteração de pressão, no entanto, quando saturados, a manutenção dos blocos de carvão tem que ser realizada de acordo com as especificações dos fabricantes [55].

A utilização de meios de troca iônica, como por exemplo aluminossilicatos, zeólitos, entre outros materiais, permite a remoção de um leque alargado de contaminantes, tais como metais pesados, MTBE (éter tert-butil metílico), nitratos entre outros.

1.6.5.2- CARVÃO ATIVADO EM PÓ

O carvão ativado em pó (figura 4), ou PAC, é uma forma de carvão ativado com um tamanho de partícula muito pequeno, geralmente entre os 0,15-0,30 mm e pode ser utilizado tanto na adsorção em fase gasosa como em fase líquida, mais propriamente no tratamento de água para resolver problemas sazonais a curto ou médio prazo [56]. O tratamento envolve a incorporação de PAC em água, permitindo que este possa interagir com os contaminantes causadores de gosto, odor e de micropoluentes orgânicos, tais como pesticidas ou subprodutos da desinfecção presentes na água. O PAC pode ser removido posteriormente por centrifugação, sedimentação, filtração, decantação ou a combinação destes, não sendo possível a sua regeneração.



Fig. 4 – Carvão ativado em pó [57].

O PAC pode ser administrado em qualquer momento antes da filtração. A incorporação mais comum de PAC é durante o processo de floculação/coagulação, uma vez que estes equipamentos permitem um elevado grau de contacto entre o PAC e o efluente a tratar. Assim, algumas estações de tratamento adicionam o PAC antes do processo de filtragem, de forma a que este material forme uma camada na parte superior do filtro para garantir que toda a água entra em contacto com o carvão. No entanto, adicionando PAC antes do processo de filtragem pode causar problemas, pois as pequenas partículas PAC podem passar através dos filtros e provocar turbidez na água e reduzido poder de filtração [58].

O PAC pode ser adicionado à água na forma de pó seco ou como suspensões de carvão. Os sistemas de pó seco são frequentemente usados em unidades de pequena dimensão quando o PAC é adicionado em intervalos periódicos de forma a controlar problemas de odor/gosto. Por outro lado, suspensões (misturas de PAC com água) são usadas em instalações de grande dimensão ou quando o PAC é adicionado continuamente.

A eficácia do PAC na adsorção de sabores e odores depende da dosagem, tempo de contacto entre a mistura, assim como da causa e da concentração dos contaminantes. O PAC tem diversas potencialidades como a flexibilidade (a dosagem e o tipo são adaptados às necessidades atuais), o baixo custo de investimento (separação do PAC ocorre em passos de separação de sólidos já em uso), a alta eficiência para compostos específicos e o custo efetivo. A agitação e o tempo de contacto são determinados pelo local em que o PAC é adicionado durante o processo de tratamento. Assim, ajustes feitos pelo operador são geralmente de dosagem. A dosagem varia habitualmente entre 1-15 mg / L mas pode ser mais elevada, na gama dos 100 mg / L ou mais. A dose de carvão é selecionada através de ensaios preliminares realizados em jar-test [59, 60].

1.6.5.3- CARVÃO ATIVADO GRANULAR

O carvão ativado granular (figura 5), também conhecido como GAC, apresenta partículas de forma irregular, adicionalmente tem um tamanho de partícula maior (entre 0,5 e 4mm) que o PAC

e possui igualmente uma área de superfície maior [61]. Esta forma de carvão pode ser fabricada a partir de uma grande variedade de materiais (minerais, vegetais, animais e sintéticos), contudo os GAC utilizados no tratamento de águas são geralmente produzidos a partir de precursores betuminosos (minerais).

De uma forma geral, ambas as formas podem remover contaminantes nocivos e que podem conferir gosto e cheiro, para além de precursores e subprodutos de desinfecção, algas e toxinas e hidrocarbonetos clorados [60].

Caso ocorram problemas com contaminantes/produtos/subprodutos de desinfecção durante o ano todo, do ponto de vista económico, a melhor opção será a utilização do GAC pelo facto deste ser melhor utilizado no processo de adsorção, uma vez que a sua utilização é prolongada, isto é, permite várias passagens da água pela coluna, podendo este ainda ser regenerado [62].

O CAG no tratamento de água para consumo humano possui uma estrutura porosa complexa de forma a permitir a adsorção de grande parte dos compostos orgânicos, incluindo micropoluentes específicos e matéria orgânica natural. O CAG pode também possuir uma quantidade considerável de poros transportadores que permitem que as moléculas sejam transportadas até ao local de adsorção. Parâmetros como o número de abrasão indicam a resistência do carvão e se é indicado para determinada área de aplicação, o número de iodo, área BET e metileno adsorvido inferem sobre a porosidade total do carvão, mas só podem ser usados para estimar a desempenho nas aplicações de água para consumo, pois são apenas aproximações que por vezes se afastam da realidade dependendo do tamanho de poros do sistema poroso e da dimensão das moléculas a adsorver. A melhor forma para avaliar o desempenho do GAC é conduzir testes preliminares seguidos de um teste piloto, representando o sistema real mas em escala maior que a escala laboratorial.

O GAC conforme exemplificado na figura 6 pode ser usado isoladamente como meio de filtração, como sistema de pós filtração (seguidamente de um filtro rápido de areia), ou como parte de um sistema de filtração (filtro rápido de areia) contendo uma camada de carvão. Quando são usados sistemas mistos a camada de carvão é colocada após o filtro de areia de forma a salvaguardar a obstrução do carvão [63].



Fig. 5 – Carvão ativado granular [57].

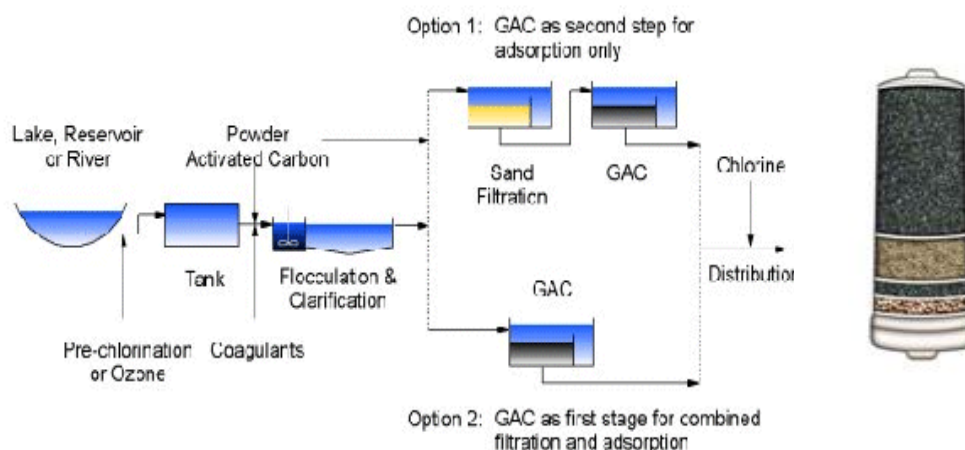


Fig. 6 – Exemplos de aplicação de carvão ativado granular em sistema de filtração [64].

O sistema de filtração com GAC deve ser concebido de forma a fornecer um tempo de contacto adequado entre a água e o meio filtrante.

Durante o processo de operação de um filtro/pós-filtro GAC devem ser controlados uma variedade de fatores. Se o GAC é parte de um filtro desenhado para remover partículas em suspensão, assim como adsorver contaminantes que conferem sabores e odores, devem ser controlados os níveis de turbidez do efluente. Da mesma forma, também devem ser analisadas regularmente as concentrações dos contaminantes presentes nos efluentes para determinar se o GAC está a funcionar corretamente. Adicionalmente, devem ser efetuadas com regularidade análises microbiológicas para a deteção de bactérias e microrganismos que geralmente crescem em filtros GAC e podem resultar em problemas de obstrução dos mesmos [65,66]. Finalmente, a perda de eficiência deve ser controlada, como seria expectável para qualquer outro filtro, de forma a determinar quando a unidade precisa ser lavada contracorrente (backwash), com água, ar, ou ambas.

Embora um filtro GAC funcione como um filtro rápido de areia, na maioria das situações a lavagem da superfície não é a forma de limpeza mais eficaz para este tipo de materiais. Toda a superfície e estrutura porosa do GAC acabará por ficar obstruída com contaminantes. Os filtros GAC funcionam normalmente durante meses ou anos antes de chegar a esta situação, dependendo dos níveis de contaminantes na água do efluente. Uma vez esgotada a sua capacidade de adsorção, estes materiais devem ser regenerados utilizando o mesmo processo térmico usado na ativação do carvão. No entanto, em muitas estações de tratamento, o GAC é simplesmente substituído, ao invés de se investir em equipamentos / prestação de serviços necessários para a sua regeneração.

Todavia, para ETA's com processos de tratamento já implementados, pode ser difícil a sua aplicação por problemas de ordem operacional e económica (inexistência de mão de obra qualificada, conceção do sistema de filtração, falta de espaço no terreno, entre outros), o que, forçosamente, irá fazer com que a aplicação do carvão ativado seja na forma de pó (PAC).

1.6.6- PAC VERSUS GAC

A opção entre PAC e GAC é uma decisão que não depende apenas de variáveis técnico-económicas, mas também da funcionalidade operacional da ETA, bem como dos aspetos cinéticos envolvidos no processo de adsorção.

Tanto os carvões na forma granular como na forma de pó oferecem vantagens e desvantagens [59]. Em geral, o PAC é usado com mais frequência devido ao baixo custo inicial e à flexibilidade de dosagem que permite que a sua concentração possa ser ajustada para lidar com a mudança dos níveis de contaminantes. No entanto, o PAC tem um custo operacional alto se usado continuamente, não podendo ser regenerado, produz grandes quantidades de lamas, e uma vez que é muito fino pode passar através dos filtros. Além disso, a poeira resultante das pequenas partículas do PAC tornam-no de difícil manuseamento. Para ETA's com processos de tratamento já existentes, a implementação de filtros GAC pode não ser imediata mas não é impossível, sendo que os problemas relacionados com a sua implementação podem ser de ordem operacional e/ou económica (inexistência de mão de obra qualificada, conceção do sistema de filtração, falta de espaço no terreno, entre outros), o que forçosamente irá fazer com que a aplicação do carvão ativado seja na forma de pó.

Por sua vez, o GAC torna-se uma opção mais económica em sistemas maiores ou em que o sabor, odor e contaminantes nocivos devem ser controlados de forma contínua, além de que pode ser ainda regenerado.

Na última década têm sido desenvolvidas inúmeros estudos sobre a adsorção de carvões ativados granulares e respetivos sistemas de tratamento, demonstrando que a longo prazo são altamente competitivos com os PAC e com gastos económicos menores.

Um artigo interessante datado de 1995, relata sobre os benefícios do uso de GAC em estações de tratamento de água. No estudo foram adaptadas várias unidades de filtração substituindo-se filtros rápidos de areia por filtros de carvão ativado granular de algumas cidades norte americanas [67].

Os resultados demonstraram que na maioria das estações de tratamento os custos iniciais de adaptação não foram tão elevados como fora previsto, sendo que as únicas alterações basearam-se na substituição do meio filtrante (areia) para o GAC.

Na altura eram usados cerca de 3,5 - 7 mg de PAC por litro de água tratada, com custos associados anuais entre os \$31000 - \$75000 para produzir 38 milhões de litros de água tratada por dia.

Companhias de consultadoria ambiental concluíram que os filtros GAC com concentrações entre os 15-30mg/L produziam 265 milhões de litros de água tratada por dia de forma contínua e só teriam de ser substituídos / ativados após 1 a 2 anos.

Adicionalmente, foram descritas algumas vantagens ambientais e económicas referentes à redução dos custos com o tratamento de lamas e de operação inerentes aos sistemas de distribuição de PAC. No entanto, onde se verificou a maior redução de custos foi na diminuição significativa da utilização de produtos químicos, incluindo desinfetantes. Por exemplo, a cidade de Cincinnati reduziu o uso de derivados de cloro em aproximadamente dois terços.

É de referir ainda, que segundo a lógica comercial e de marketing das empresas produtoras desta forma de carvão, estas apresentam vantagens como [67]:

- **Tecnologia Passiva** – Depois do sistema GAC ser instalado não é necessário determinar as doses diárias de carvão a adicionar ao efluente.
- **Maior Economia** – Normalmente o PAC é apenas usado sazonalmente durante períodos curtos, no entanto, se o PAC for usado continuamente as vantagens e custos do tratamento com GAC são exponencialmente melhores.
- **Menor produção de subprodutos** - A redução do uso de PAC diminui a quantidade de lamas e lixo produzido, assim como os custos associados ao seu tratamento.
- **Menor Contaminação** - Por vezes os sistemas de distribuição de PAC estão mal vedados, podendo ocorrer fugas contínuas, gerando assim maior gasto de produto.

-
- **Maior eficiência** - Uma maior eficácia na remoção de contaminantes com a utilização de GAC's irá criar condições para que se cumpram os valores legislados, que começam a ser cada vez mais restritivos.

Quanto às suas desvantagens pode incluir-se um alto custo inicial e a tendência para o crescimento de bactérias nos filtros GAC.

1.6.7- ESTRUTURA DO CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é constituído por camadas de grafite distorcidas, cruzadas e conectadas entre si, formando uma estrutura tridimensional. E vão ser os espaços entre essas camadas de grafite que originam a porosidade no material, conforme está ilustrado nas figuras 7 e 8 [24, 68].

As características texturais do carvão ativado dependem não só do material precursor, mas também do seu tratamento e do tipo de ativação.

Os poros dos carvões ativados podem ser avaliados segundo a classificação de poros originalmente proposta pelo cientista russo Mikhail M. Dubinin e adotada posteriormente pela IUPAC.

Tal como já foi anteriormente referido, podem classificar-se os poros quanto à sua largura em microporos, mesoporos e macroporos. A largura do poro, d , corresponde ao diâmetro do poro cilíndrico ou à distância entre as paredes de um poro em forma irregular, no entanto, estes limites são em certa medida aleatórios, uma vez que o mecanismo de preenchimento de poros depende não só da forma do poro mas também das propriedades do adsorvente e do adsorvido [24, 69].

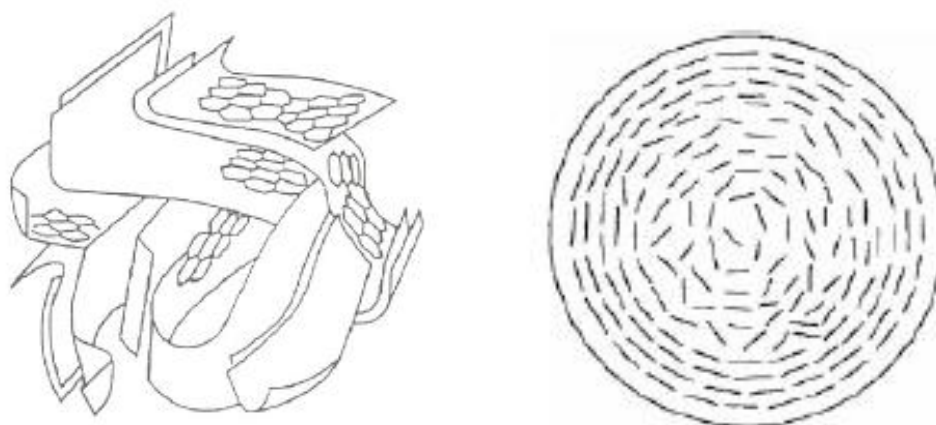


Fig. 7 – Estrutura porosa do carvão ativado [24, 68].

Os microporos ($d \leq 2\text{nm}$) contribuem maioritariamente para uma elevada área superficial, que proporciona uma alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. São preenchidos a pressões relativas (p/p^0) baixas. Este tipo de poros pode ainda subdividir-se em microporos primários ($d \leq 0,7\text{nm}$) e microporos secundários ($0,7 < d < 2\text{nm}$).

Os mesoporos ($d \approx 2\text{-}50\text{nm}$) sendo assim também designados como poros de transporte, permitem a livre circulação do adsorvido pelos canais até aos microporos. São importantes igualmente para a adsorção de moléculas de maiores dimensões.

Os macroporos ($d \geq 50\text{nm}$) A sua função principal é servir como meio de transporte para as moléculas de adsorvido até aos poros mais pequenos situados no interior do carvão. Estes apresentam área superficial reduzida, e podem influenciar a cinética de adsorção.

No caso destes materiais é a presença de microporos que lhes confere uma elevada superfície interna. Mas a presença de outros tipo de poros, como os mesoporos e os macroporos desempenham também um papel vital no processo de adsorção, uma vez que estes facilitam o acesso aos microporos que se encontram no interior do carvão. Assim, as características texturais destes materiais, permitem que estes possam adsorver seletivamente adsorvidos com diferentes dimensões. Conforme o tipo de aplicação, é necessária uma diferente distribuição de tamanho de poros, dependendo essa distribuição não só da escolha do precursor mas também das condições do processo de activação [24].

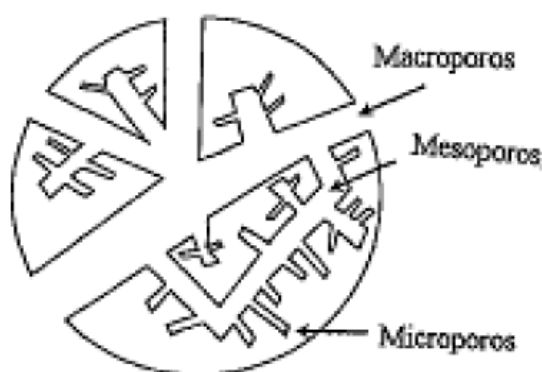


Fig. 8 - Estrutura porosa do carvão ativado e tipo de poros [68].

1.6.8- MATERIAIS PRECURSORES

Na maioria dos casos, todo o material de carbono pode ser usado como um possível precursor para a preparação de carvão ativado. A selecção dos precursores depende essencialmente da quantidade disponível de material e do seu custo económico.

Geralmente, os precursores de carbono podem ser carvões minerais - como o carvão betuminoso, trufa - ou outros como os derivados de biomassa.

Os precursores derivados de biomassa são geralmente obtidos a partir de subprodutos da atividade agro-industrial, e podem ser: resíduos de madeira, cascas de frutos secos (nozes, amêndoas, avelãs), casca de arroz, casca de côco, caroços de fruta, caroços de azeitona, resíduos de café, pneus usados, entre outros [70-80].

Normalmente, a baixa quantidade de cinzas inorgânicas, a facilidade de ativação, a alta razão carbono fixo/cinza, a quantidade disponível, o seu baixo custo económico, armazenamento duradouro, a resistência ou por último a área de aplicação do carvão são as principais características consideradas aquando da selecção do precursor.

A reutilização destes subprodutos agro-industriais como precursores para a produção de carvões ativados tem como vantagem a transformação de desperdícios sem valor económico em produtos de valor acrescentado e que podem ser utilizados em inúmeras aplicações.

Este facto provocou um maior interesse na investigação de novas tecnologias de produção de carvões ativados com menor custo económico e impacto ambiental, de acordo com os princípios defendidos pela Química Verde.

1.6.9 - PROCESSOS DE ATIVAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

As características do carvão ativado dependem do precursor usado e do processo de ativação. A maior parte da estrutura porosa é criada durante a preparação do material. A ativação permite obter melhor distribuição do tamanho de poros, uma vez que remove e/ou desobstrui os átomos de carbono do sistema poroso, aumentando assim o tamanho e a quantidade de poros para além de poder desimpedir zonas mais reativas no material [24].

Os carvões ativados são preparados através da carbonização dos precursores que posteriormente são ativados com gases oxidantes (ativação física) ou por carbonização e ativação simultânea de materiais precursores misturados com produtos químicos (ativação química) de forma a desenvolver porosidade na estrutura do material [24, 59, 74, 81].

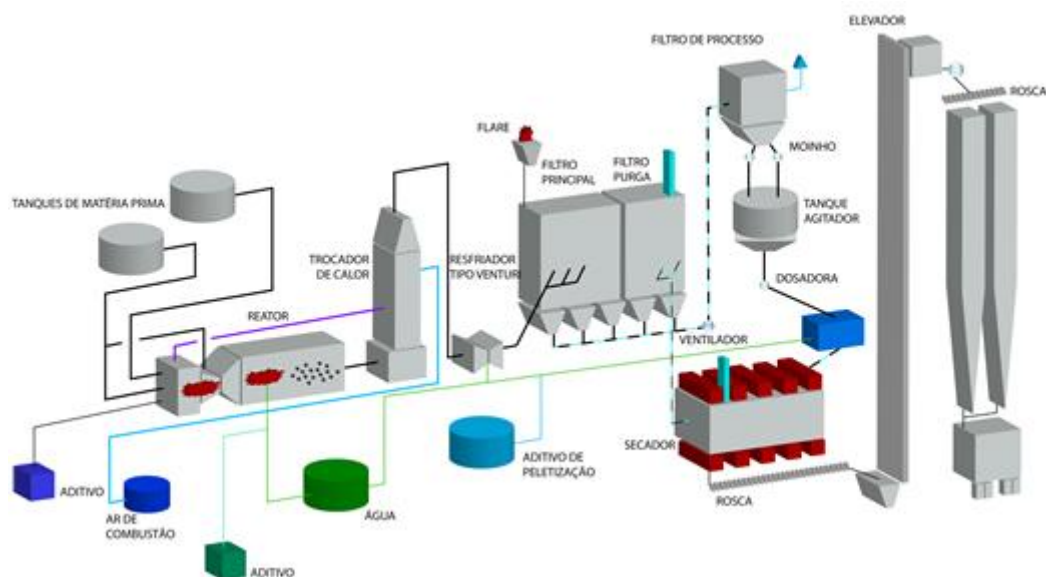


Fig. 9- Fluxograma do processo de produção de carvão ativado [60].

1.6.9.1- CARBONIZAÇÃO

Consiste na pirólise do precursor sob atmosfera inerte, a temperaturas normalmente superiores a 600°C. Esta etapa permite remover os componentes voláteis, obtendo-se uma massa de carbono fixa com uma estrutura porosa primária. Os átomos de carbono residuais são agrupados em camadas aromáticas lisas denominadas por cristalitos grafiticos elementares. A disposição desses cristalitos é irregular, deixando interstícios livres entre eles. Assim, os materiais obtidos têm uma estrutura porosa obstruída ou totalmente fechada, o que leva a que estes materiais nesta fase tenham uma capacidade de adsorção muito baixa [24, 82, 83].

1.6.9.2- ATIVAÇÃO

Após a pirólise procede-se ao processo de ativação. Este procedimento consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, tendo em vista o aumento da área superficial, ou seja, permitindo aumentar a porosidade do carvão.

Os processos de activação podem ser de dois tipos: activação física ou activação química.

1.6.9.2.1- ATIVAÇÃO FÍSICA

A ativação física efetua-se normalmente em duas etapas distintas. Inicialmente o precursor é carbonizado, como anteriormente descrito, e em seguida a sua ativação é realizada numa gama de temperaturas normalmente entre os 800 e os 1000°C com um gás oxidante, como: dióxido de carbono ou vapor de água [24].

Neste tipo de ativação a evolução da microporosidade é relativamente semelhante para ambos os agentes ativantes anteriormente citados. No entanto, a contínua gaseificação com dióxido de carbono pode resultar na diminuição do volume de microporoso, e o subsequente alargamento dos microporos, que por sua vez origina poros mais largos como os mesoporos [24, 83].

1.6.9.2.2- ATIVAÇÃO QUÍMICA

No caso da ativação química, esta ocorre numa única etapa. Assim o processo implica que o material precursor seja impregnado inicialmente com um agente ativante. Alguns dos compostos químicos utilizados no processo de ativação química são o ácido fosfórico, cloreto de zinco, hidróxido de potássio, entre outros [24, 76-78, 84]. A pirolise do precursor impregnado é realizada normalmente a temperaturas entre os 400 e 1000°C. Posteriormente procede-se à lavagem do material, de forma a remover o agente ativante ou possíveis produtos da reação [24, 39, 83, 85].

Habitualmente o rendimento do processo de ativação química é mais elevado é que o método de ativação física, além disso, a simplicidade do processo, a possibilidade desta ativação ser efetuada a baixas temperaturas e o elevado desenvolvimento da estrutura porosa são as grandes vantagens deste processo de ativação [24, 80].

A principal diferença entre os dois processos é que na ativação física as etapas de carbonização e ativação são independentes, ao passo que na ativação química o agente químico age durante a carbonização do precursor.

É importante ainda ter em conta que, dependendo da natureza do material precursor e das condições experimentais utilizadas, podem obter-se carvões com estrutura e tamanho de poros diferentes [24, 83].

1.6.10- CARACTERIZAÇÃO DA QUÍMICA DE SUPERFÍCIE

Os materiais de carbono têm uma química de superfície que depende essencialmente dos grupos funcionais presentes, sobretudo dos grupos oxigenados. Estes determinam a carga da superfície, entre outras propriedades como a hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas gráficas [23].

Nos carvões activados podem existir grupos funcionais oxigenados como por exemplo: ácidos carboxílicos, fenóis, lactonas, aldeídos, cetonas, quinonas, hidroquinonas, anidridos ou éteres [23].

Grupos funcionais como os carbonilos, carboxílicos, fenóis, hidroxilos e lactonas tornam a superfície ácida, por outro lado grupos como as pironas, cromenos e quinonas contribuem para um caráter básico da superfície do material [23].

Na figura 10 é estão ilustrados os principais grupos funcionais oxigenados que eventualmente podem estar na superfície do carvão ativado.

Em solução aquosa, o carvão desenvolve na sua superfície uma carga proveniente da dissociação dos grupos funcionais. A carga depende não só do pH do meio, mas também das características da superfície do carvão [23].

A dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido (como carboxílicos e fenólicos), origina a carga superficial negativa. Por outro lado a origem da carga superficial positiva pode dever-se à presença de grupos de oxigênio de caráter básico, como as pironas, cromenos, ou à existência de regiões ricas em eletrões π nas camadas ou folhas gráficas que atuam como bases de Lewis, que por sua vez aceitam prótons da solução aquosa (figura 11).

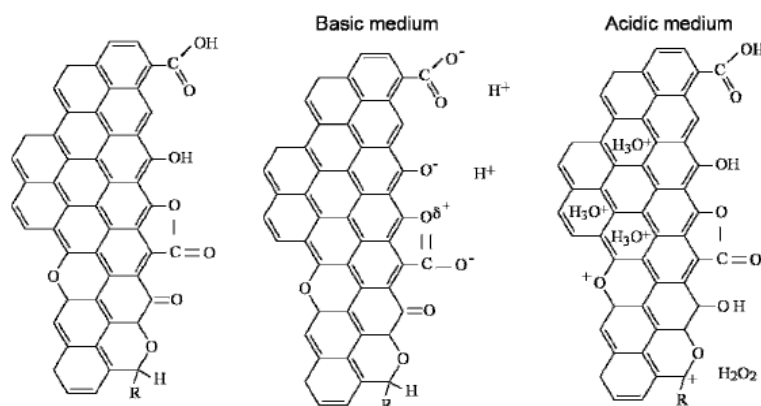


Fig. 10 - Principais grupos encontrados na superfície dos carvões activados [23].

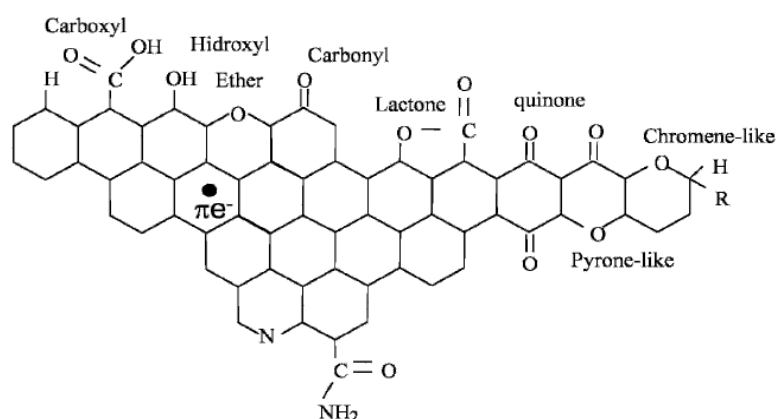


Fig. 11 – Representação esquemática do comportamento das superfícies ácidas e básicas contendo oxigénio e eletrões π deslocalizados nos planos basais [24].

Algumas das características dos materiais de carbono, como por exemplo, a percentagem de humidade e a sua eficácia na adsorção, dependem da presença de oxigénio quimicamente adsorvido. O carvão ativado tem uma quantidade apreciável de héteroelementos, como o oxigénio e o hidrogénio, que estão quimicamente ligados à sua estrutura, ou presentes nas cinzas. A presença de matéria mineral, como por exemplo as cinzas no adsorvente tem normalmente um efeito nocivo na adsorção, uma vez que pode reduzir a capacidade de adsorção de adsortivo. Existem vários héteroelementos presentes nestes materiais para além dos enunciados anteriormente existem outros como o azoto e o fósforo, presentes maioritariamente nos grupos funcionais aminas e grupos nitro, e fosfatos respetivamente [23, 24].

Efetuada tratamentos térmicos ou químicos é possível introduzir ou e alterar, grupos funcionais na superfície do carvão. Além disso, as condições operacionais, como a temperatura, concentração, ou o tempo de duração destes tratamentos permitem obter diferentes distribuições e quantidades de grupos funcionais nos materiais [23, 24].

Os grupos funcionais oxigenados são introduzidos por tratamentos em fase gasosa com oxigénio ou com outros gases oxidantes, tais como o ozono, o óxido nítrico, o óxido nítrico ou o dióxido de carbono. Os tratamentos de oxidação em fase líquida são realizados com ácido nítrico, hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogénio. Estes tratamentos permitem modificar a natureza e a quantidade de oxigénio na superfície do carvão. Deste forma o aumento da concentração de ácidos carboxílicos torna o carvão mais ácido e hidrofílico. Devido ao aumento de oxigénio na superfície do carvão, diminui a densidade eletrónica dos planos basais [23, 24].

Dependendo do pH da solução, os carvões ativados podem apresentar propriedades ácidas ou básicas, e desta forma permitir a permuta de cátions ou aniões [23].

Os tratamentos em fase gasosa com oxigénio, realizados a várias temperaturas permitem obter diferentes grupos. Por exemplo, se os carvões activados forem tratados a temperaturas inferiores a 200°C ou superiores a 700°C, formam grupos ácidos, por outro lado se estes forem tratados com oxigénio a temperaturas entre 200-700°C, formam quantidades significativas de grupos básicos [24, 83].

O equilíbrio da natureza ácido-base da superfície grafitica tem sido descrita de acordo com [24, 83]:



Onde C_{π} é considerado como a superfície grafitica do carvão activado que contém eletrões π deslocalizados. Estes eletrões conferem basicidade (Lewis) que é afetada pela presença de oxigénio.

Estruturas básicas como o exemplo de pironas, são apresentadas em baixo na figura 12.

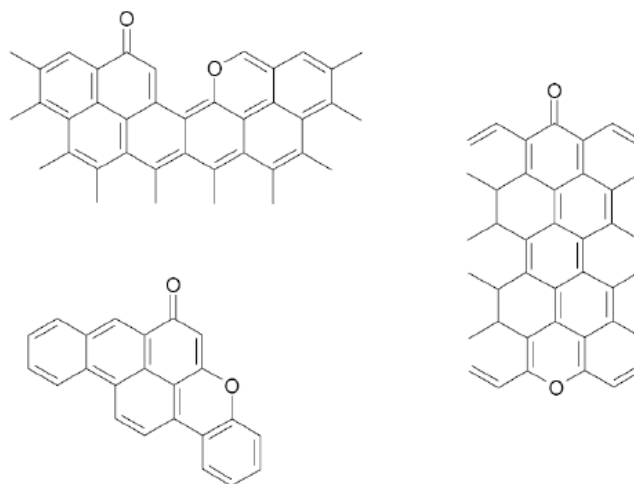


Fig. 12 - Compostos contendo grupos funcionais básicos [83].

1.7- SELEÇÃO DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR

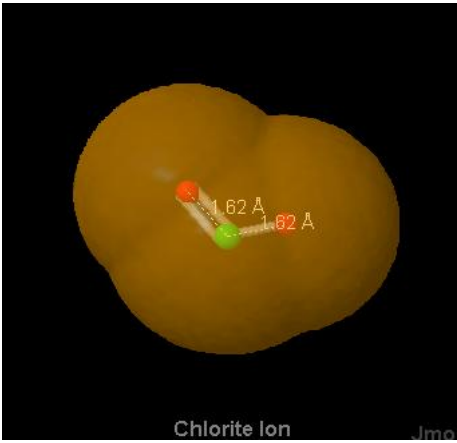
A escolha do carvão baseou-se no tipo de aplicação, assim como na composição do tipo de água a tratar. A água a tratar era proveniente das ETA's de Fontainhas, Alcantarilha e Tavira.

No caso da ETA de Fontainhas, o processo de pré-oxidação é efetuado com dióxido de cloro, originando subprodutos como os iões clorito e os clorato. Por outro lado, nas estações de Alcantarilha e Tavira a pré-oxidação é efetuada por ozonização, o que irá originar subprodutos como os iões bromato.

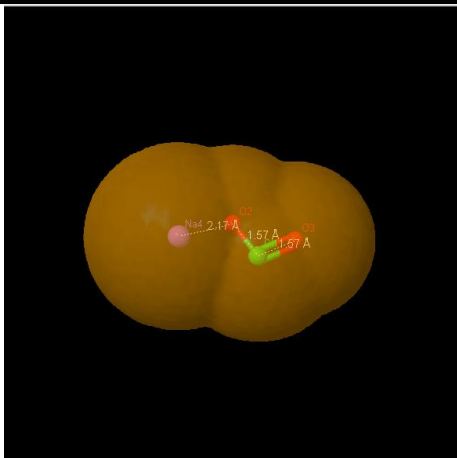
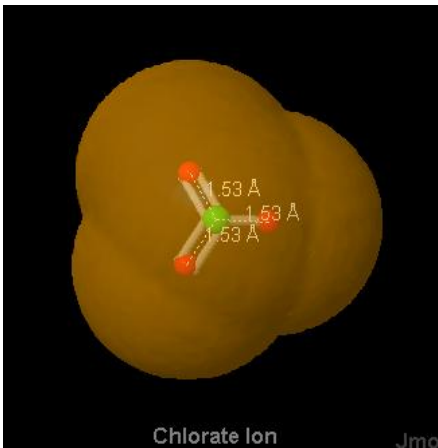
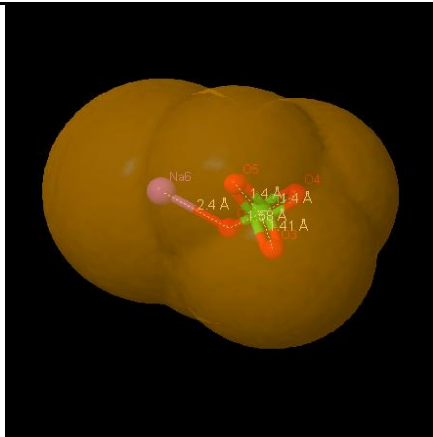
Sabendo o tipo de espécies de contaminantes, e verificando a forma como estas se encontram presentes na água a tratar, é possível através de métodos computacionais realizar a sua simulação tridimensional e desta forma prever a sua estrutura e tamanhos aproximados.

Desta forma, e recorrendo a programas de química computacional bastante intuitivos como o software *Jmol*, é possível construir a molécula desejada e obter resultados aproximados para os valores pretendidos. Assim, para as espécies em questão, o modelo tridimensional, o comprimento de ligação e o raio de van der Waals são apresentadas na tabela 4 e 5:

Tabela 4 - Representações e comprimentos de ligação das espécies consideradas.

Espécie	Representação tridimensional/ Área acessível da molécula	Comprimento de ligação (Å)
Ião clorito		Cl#1 – O#3 = 1,62 Cl#1 – O#2 = 1,62

(cont. Tabela 4)

Espécie	Representação tridimensional/ Área acessível da molécula	Comprimento de ligação (Å)
Clorito de sódio		$\text{Cl\#1} - \text{O\#3} = 1,57$ $\text{O\#2} - \text{Cl\#1} = 1,57$ $\text{O\#2} - \text{Na\#4} = 2,17$
lão clorato		$\text{O\#3} - \text{Cl\#1} = 1,53$ $\text{O\#2} - \text{Cl\#1} = 1,53$ $\text{O\#1} - \text{Cl\#1} = 1,53$
Clorato de sódio		$\text{Cl\#1} - \text{O\#4} = 1,4$ $\text{Cl\#1} - \text{O\#3} = 1,41$ $\text{O\#5} - \text{Cl\#1} = 1,4$ $\text{Cl\#1} - \text{O\#2} = 1,58$ $\text{O\#2} - \text{Na\#6} = 2,4$

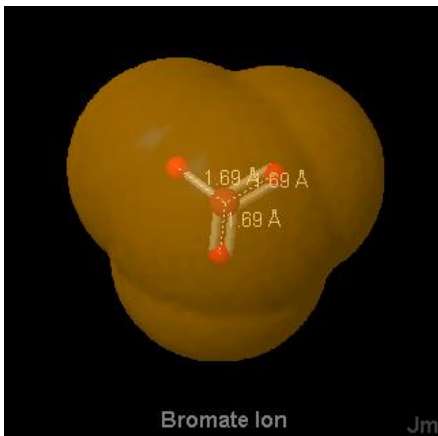
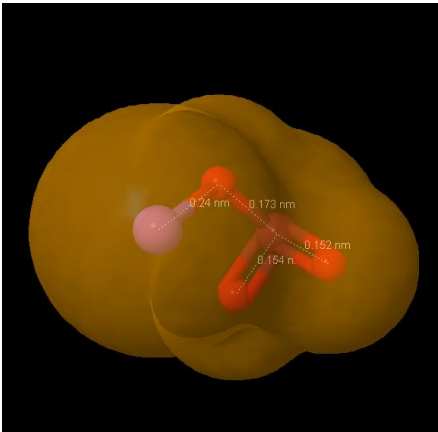
(cont. Tabela 4)		
Espécie	Representação tridimensional/ Área acessível da molécula	Comprimento de ligação (Å)
Ião bromato		<p>Br#1 – O#2 = 1,69</p> <p>Br#1 – O#4 = 1,69</p> <p>O#3 – Br#1 = 1,69</p>
Bromato de sódio		<p>Na#5 – O#2 = 2,40</p> <p>Br#1 – O#2 = 1,73</p> <p>Br#1 – O#4 = 1,52</p> <p>Br#1 – O#3 = 1,54</p>

Tabela 5 - Valores de raio de van der Waals para os átomos considerados.

ÁTOMO	RAIO DE VAN DER WAALS (Å)
Na	2,27
Br	1,85
Cl	1,75
O	1,52

Assim, é possível perceber para os exemplos anteriores que a dimensão das espécies é da ordem de grandeza dos angstroms. Desta forma pode prever-se o tamanho das espécies de contaminantes e perceber qual o material (tipo de carvão) cujo tipo de sistema poroso seja capaz de as adsorver.

Por exemplo, se a solução contiver moléculas de grandes dimensões, como espécies poliméricas e agentes que conferem coloração, a utilização de um carvão ativado com uma elevada macro e mesoporosidade irá ser mais eficaz. Por outro lado, em relação a moléculas pequenas o processo depende de fatores determinantes como a presença de microporosidade, para além da química superficial do sistema poroso. Um erro comum, na avaliação de carvões para adsorção em fase líquida, é conduzir ensaios utilizando soluções com um único soluto. Na realidade, as águas a tratar são soluções reais que contêm um variado leque de substâncias, podendo no caso da utilização de um único soluto conduzir a estudos errados, uma vez que não levam em conta fatores como a competição pelos sítios de adsorção ou a obstrução dos microporos por parte de moléculas maiores.

Outro fator a ter em conta será a resistência do material precursor, uma vez que no caso de tratamento de água o sistema está em processamento contínuo e pode sofrer um rápido desgaste que o vai tornar menos eficiente ou mesmo colapsá-lo.

De acordo com a pesquisa efetuada para carvões ativados granulares com aplicação no tratamento de água para consumo humano foram tidos em conta para além de outros fatores, a resistência do material, a área, o tamanho do sistema poroso e o precursor.

Neste estudo os contaminantes a remover eram principalmente moléculas como os DBPs (íões bromato, clorito e clorato) e NOM (matéria orgânica natural). Assim, irá ser necessário um carvão com elevada microporosidade e macroporosidade [85]. É possível verificar que existe um leque variado de precursores (tabela 6), com especial interesse para os carvões betuminosos, uma vez que um elevado volume de microporos e um valor razoável de volume para os macroporos, ou seja, provável capacidade de adsorção de maior quantidade de moléculas de pequena dimensão como o caso dos DBPs e de maior dimensão como a NOM (matéria orgânica natural).

Tabela 6 – Materiais base e respetiva estrutura porosa [86, 87].

MATERIAL	ATIVAÇÃO	ESTRUTURA POROSA		
		Microporos	Mesoporos	Macroporos
Carvão Betuminoso	Física	Elevado	Medio	Medio
Lenhite	Física	Medio	Elevado	Elevado
Turfa	Física	Elevado	Medio	Elevado
Madeira	Química	Elevado	Muito Elevado	Elevado
Casca de Coco	Física	Elevado	Baixo	Baixo

Quanto à questão da resistência do material, e segundo a literatura consultada, os precursores de carvão mais densos e resistentes à abrasão são os de casca de côco e os betuminosos [86-90]

Os materiais mais densos são mais resistentes à abrasão e a processos de lavagem contracorrente frequentes, além disso em filtros que são desenhados de raiz para a areia, o fator espaço é crucial, com materiais mais densos é possível adicionar mais quantidade de GAC por unidade de volume.

Os de casca de côco têm um elevado teor de microporosidade, no entanto o valor de macroporosidade é relativamente baixo, o que faz com que os carvões mais versáteis para o tratamento dos contaminantes em questão, nomeadamente DBPs e NOM, sejam os de origem betuminosa. Além do mais a existência de macroporosidade nos carvões facilita o transporte das moléculas até aos locais de microporosidade, facto que não acontece aquando da existência apenas de microporosidade. Esta característica está de acordo com as informações da maior parte de fabricantes de carvão, que indicam que o carvão de origem betuminosa é o mais adequado para o tratamento de águas para consumo humano, não só devido ao seu elevado grau de resistência como devido à variedade de tamanhos do seu sistema poroso, com destaque para a micro e macroporosidade [91,92].

Assim, se porventura numa ETA existir a necessidade de alteração do sistema de filtração rápida com areia, para um sistema de filtração mais eficiente como os filtros com carvão granular este deve ser o mais versátil possível, e ainda com elevada eficiência na remoção dos contaminantes mais nocivos, como é o caso do carvão de origem betuminosa.

2 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL

2.1- DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente ao nível da engenharia e ciências de materiais, engenharia metalúrgica, química e geociências, entre outras.

Foi descoberta em 1912 pelo físico alemão Max Von Laue, que concebeu a possibilidade de realizar difração de raios X utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional em virtude do comprimento de onda dos raios X ser da mesma ordem de grandeza das distâncias entre os pontos de rede num cristal [93].

Pouco tempo depois de ser descoberta a difração de raios X, William Henry Bragg e o seu filho, William Lawrence Bragg, verificaram que em determinadas condições os eletrões de cada átomo constituinte do cristal difundiam a radiação de modo coerente, o que dá origem a que, em certas direções, as ondas difundidas se encontrassem simultaneamente em fase. Estes parâmetros foram traduzidos numa equação matemática, relacionando o comprimento de onda da radiação X com as distâncias interplanares dos átomos na rede cristalina. Esta relação ficou conhecida como a Lei de Bragg e é traduzida pela seguinte equação (2.1) [93,94]:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \Theta \quad (2.1)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} a distância interplanar entre os planos de índices de Miller hkl , Θ o ângulo de incidência e n é o número inteiro correspondente à ordem de difração.

No presente trabalho utilizou-se para a caracterização dos materiais o método de pós, desenvolvido de forma independente por Debye e Scherrer em 1916 na Alemanha e por Hull em 1917 nos Estados Unidos.

No caso dos materiais em questão, os carvões ativados não possuem estrutura cristalina mas sim estrutura amorfa, e a informação obtida através deste método pode não ser a mais significativa, porém esta permite perceber melhor a estrutura turboestrática dos materiais e obter uma estimativa dos valores da dimensão das microcristalites. Os carvões ativados apresentam duas bandas de forma Gaussiana, a primeira a valores 2Θ próximas de 25° correspondendo aos planos (002) e seguidamente a valores 2Θ de 42° . Esta última banda é

resultado da sobreposição das bandas correspondentes aos planos (100) e (101) e geralmente designada como (10l).

Desta forma, aplicando na equação de Bragg o valor de 2θ da banda associada ao plano (002), é possível obter-se o valor do espaçamento interplanar entre as folhas aromáticas.

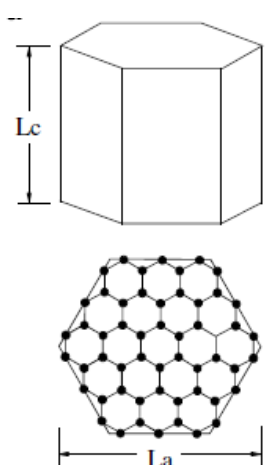
$$\lambda = 2 d_{002} \sin (\Theta_{002}) \quad (2.2)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, d_{002} é a distância interplanar entre as folhas aromáticas e Θ_{002} é o ângulo de Bragg obtido entre o feixe e o plano (002).

Por outro lado, através da equação empírica de Deybye-Scherrer aplicada aos valores 2θ da banda correspondentes aos plano (002) e (10l), é possível obterem-se os valores das dimensões médias (largura e altura) das microcristalites [95, 96, 97].

$$L_{hkl} = k \lambda / \beta L \cos \Theta_{hkl} \quad (2.3)$$

Onde, L_{hkl} é o tamanho médio das microcristalites, k o parâmetro de scherrer (constante dependendo da geometria das microcristalites) e β_L o alargamento do pico devido ao tamanho das microcristalites.



$$L_c = (0,90 \lambda / \beta \cos \Theta_{002}) - \text{Altura média} \quad (2.4)$$

$$L_a = (1,84 \lambda / \beta \cos \Theta_{10l}) - \text{Largura média} \quad (2.5)$$

Fig. 13 - Tamanho e largura das microcristalites.

Onde 0,90 e 1,84 correspondem aos parâmetros de Scherrer, L_c corresponde à altura média das microcristalites, L_a corresponde à largura média das microcristalites, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, β é a largura da banda a meia altura expressa em radianos, Θ_{002} e Θ_{10l} são os ângulos das bandas correspondentes aos planos (002) e (10l).

2.2-ADSORÇÃO EM FASE GASOSA (ADSORÇÃO DE AZOTO A 77K)

2.2.1- ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção na interface gás-sólido resulta de forças de interação entre as moléculas individuais de um gás e os átomos ou iões que constituem a superfície do sólido, as quais podem ser de natureza química ou física, originando, respetivamente, adsorção química ou física.

A quantidade de gás adsorvida num sólido é proporcional à massa da amostra e depende de alguns fatores, tais como a temperatura, a pressão de equilíbrio e a natureza do gás e do sólido.

Assim, temos que para um dado sistema gás-sólido a sua isotérmica de adsorção seja definida pela seguinte expressão (2.6) [69]:

$$n_{ads} = f(p/p^{\circ})_{T,gás,sólido} \quad (2.6)$$

Onde n_{ads} é a quantidade de gás adsorvida por unidade de massa de adsorvente, p/p° a pressão relativa, sendo p° a pressão de saturação do gás. T é a temperatura, e tem que ser constante e inferior à temperatura crítica do gás.

Existem várias formas conhecidas para as isotérmicas de adsorção, porém todas elas derivam de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos de isotérmicas foram sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde.

Atualmente, a classificação aceite para isotérmicas de adsorção segue os princípios da IUPAC, onde as isotérmicas obtidas experimentalmente são apresentadas na forma gráfica, e as que resultam de adsorção física podem ser incluídas numa de seis classes definidas pela IUPAC que se apresentam na figura 14.

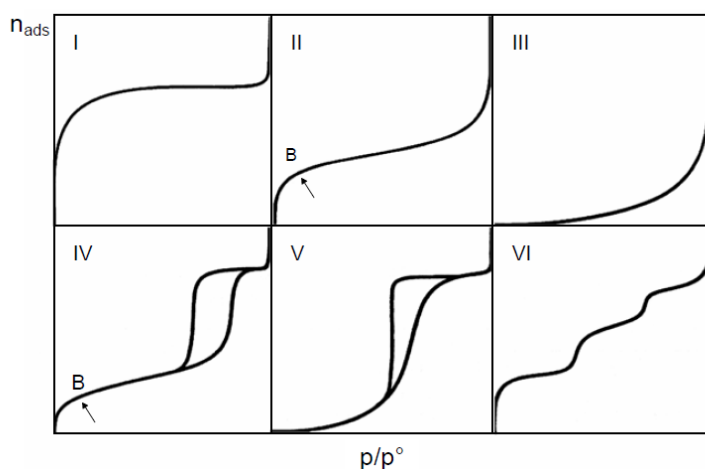


Fig. 14 - Classificação IUPAC dos seis tipos principais de isotérmicas de adsorção física em sistemas gás-sólido [27, 29-31, 69].

As diferenças na forma destes seis tipos de isotérmicas refletem diferenças na energia de interação gás-sólido e na porosidade dos sólidos. Determinadas gamas de tamanho de poros correspondem a efeitos de adsorção característicos, que se manifestam na forma da isotérmica [97]. O que constituiu o suporte para a classificação de poros originalmente proposta pelo cientista russo Mikhail M. Dubinin e adotada posteriormente pela IUPAC [27].

A isotérmica do tipo I é característica de sólidos essencialmente microporosos. Esta mostra um ramo quase vertical na primeira região da curva, o que se deve à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 2 nm. Após o preenchimento dos microporos não existem praticamente outras regiões onde a adsorção seja significativa. A curva mostra assim uma região quase constante que volta a subir quando o fenómeno de condensação começa a ocorrer [27, 30].

A isotérmica do tipo II é característica da adsorção num sólido não poroso ou macroporoso e mostra um aumento de quantidade de gás adsorvida para valores baixos de pressão relativa, que se torna menos acentuado para valores intermédios de pressão relativa, p/p° . Este comportamento deve-se à forte interação das primeiras moléculas de gás com os centros mais ativos do sólido e formação de multicamada. O ponto B (fig. 14) corresponde ao início da secção intermédia quase linear da isotérmica e é considerado como indicativo do preenchimento completo da monocamada [27, 30].

A isotérmica do tipo III é obtida também em sólidos não porosos ou macroporosos, mas em casos restritos. Esta é caracterizada por apresentar a baixas pressões relativas a uma curvatura convexa, o que indica a fraca interação entre o adsorvato e o adsorvente, sendo um processo reversível, ou seja, sem a presença de histerese. O processo de adsorção ocorre em multicamada, sem formação definida de uma monocamada, obedecendo a um processo cooperativo [27, 69].

Na isotérmica do tipo IV são, em muitos casos, observados dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto o ramo superior representa a quantidade desadsorvida no processo inverso. A isotérmica do tipo IV é na região inicial semelhante à isotérmica do tipo II, mas o aumento da quantidade adsorvida a pressões elevadas ocorre a p/p° inferior a 1, correspondendo à condensação capilar em mesoporos. Durante muito tempo foi aceite que o ciclo de histerese parecia ser uma característica da isotérmica do tipo IV, mas os estudos de adsorção em MCM-41 mostraram que a condensação capilar reversível pode ocorrer em mesoporos cilíndricos abertos dos dois lados. Assim, foi proposto dividir as isotérmicas do tipo IV em IV_a e IV_b, que apresentam ciclo de histerese, enquanto a reversível é classificada do tipo IV_c [27, 69].

A isotérmica do tipo V é uma isotérmica representativa de sólidos micro e mesoporosos, mas ocorre em casos restritos. Na região inicial é semelhante à isotérmica do tipo II, mas com fenómeno de histerese que faz dela uma isotérmica irreversível [27].

A isotérmica do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa casos raros entre os materiais mais comuns [27].

A irreversibilidade verificada nas isotérmicas de adsorção na região da multicamada, a p/p° elevadas, é geralmente associada à condensação capilar em estruturas mesoporosas. De acordo com a classificação IUPAC [27], os ciclos de histerese podem ser exibidos segundo quatro formas (figura 15). Através da sua forma é possível relacioná-la com a estrutura porosa específica do adsorvente. O ciclo de histerese H1 está associado ao adsorvente com poros em forma regular e tamanho uniforme. O ciclo de histerese H2 está relacionado com a distribuição de tamanho e a forma de poros mal definida e poros interligados. O ciclo de histerese H3 é observado em materiais com partículas lamelares, originando poros em forma de fenda. De forma idêntica, o ciclo de histerese H4 está associado a agregados não rígidos de partículas lamelares, originando poros em forma de fenda, a isotérmica é ainda indicativa de microporosidade em materiais mesoporosos e mesoporosidade em sólidos microporosos [27].

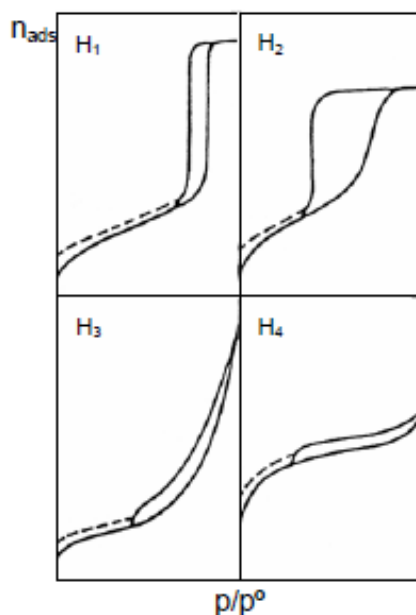


Fig. 15 – Classificação da IUPAC dos quatro tipos de ciclo de histerese [30].

2.2.2 - MÉTODO BET

A década de 30 tem o seu início marcado pela grande depressão e culmina no início da 2ª Grande Guerra Mundial. Nas ciências, como em outras áreas de investigação, os períodos de crise configuram-se propícios ao desenvolvimento tecnológico. Assim, os esforços de retoma da economia impulsionaram inquestionavelmente este período a transformar-se num dos mais ricos em desenvolvimento tecnológico e científico da história da humanidade.

Foi neste clima, que no ano de 1938, os cientistas Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller publicaram um artigo onde revelaram que tinham derivado uma equação para a adsorção de gases em multicamada na superfície de sólidos. A equação foi denominada de BET (letras iniciais dos nomes de família dos três autores) e foi obtida estendendo o modelo de Langmuir da monocamada para a multicamada [29, 98].

Assim como o modelo proposto por Langmuir, o modelo BET é também um modelo cinético que considera que as interações laterais adsorvato-adsorvato são desprezíveis, e que a superfície não porosa é constituída por um conjunto de centros energeticamente uniformes onde ocorre a adsorção de moléculas na primeira camada. Por sua vez, estas moléculas atuam como centros de adsorção da multicamada, sendo que este passo se pode iniciar antes da primeira camada estar completa. A teoria em causa assenta no pressuposto de que existe um equilíbrio dinâmico entre cada camada, ou seja, a velocidade de condensação (adsorção) das moléculas sobre uma determinada camada é igual à sua velocidade de evaporação (desadsorção), e que a energia de adsorção é igual à energia molar de condensação do adsorvativo em todas as camadas, à exceção na primeira camada.

Quando a pressão de equilíbrio atinge o valor de pressão de vapor do adsorvativo, $p = p^0$, ocorre condensação do adsorvativo na superfície do sólido e o número de camadas adsorvidas torna-se infinito.

Tendo em conta as condições referidas anteriormente, os autores chegaram então à conhecida equação BET, que na forma linear é traduzida pela expressão (2.7):

$$\frac{p/p^0}{n_{ads}(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_{ma} C_{BET}} + \frac{C_{BET}-1}{n_{ma} C_{BET}} \times \frac{p}{p^0} \quad (2.7)$$

Onde p é a pressão de equilíbrio, p^0 é a pressão de saturação do adsorvativo, n_{ads} é a quantidade adsorvida por unidade de massa de sólido, n_{ma} é a capacidade da monocamada e C_{BET} um parâmetro relacionado com o calor de adsorção ($C_{BET} \approx e^{(E_1-EL)/RT}$), em que E_1 e EL , correspondem à energia molar de adsorção da primeira camada e energia molar de condensação

do adsorvativo, respetivamente. Este parâmetro é indicativo do tipo de interações entre o adsorvato e o adsorvente, e quanto maior o seu valor, mais fortes serão por sua vez as interações estabelecidas [27, 29].

Ao representar graficamente $(p/p^\circ)/(n_{\text{ads}}(1 - p/p^\circ))$ em função de p/p° , obtém-se uma reta numa gama restrita de p/p° , permitindo a obtenção de n_{ma} , e de CBET. Conhecendo-se o valor da área efetiva de uma molécula de adsorvato na monocamada, σ , é possível determinar o valor da área específica BET do adsorvente, A_{BET} , de acordo com a expressão:

$$A_{\text{BET}} = n_m^a \sigma N \quad (2.8)$$

Na qual N é o número de Avogadro e A_{BET} , tal como já foi referido, é a área superficial específica obtida por este método [27, 29].

Apesar da sua vasta utilização e aplicabilidade, a equação BET tem sido posta em causa devido aos seus pressupostos e às simplificações inerentes ao modelo BET. Contudo, a equação é válida e pode ser aplicada com sucesso a isotérmicas do tipo II ou IV numa gama de pressões relativas em que ocorre a adsorção em mono-multicamada. Embora usualmente se aplique a isotérmicas do tipo I [27, 30], o valor de A_{BET} deve ser considerado como uma aproximação da área, uma vez que nestas condições ocorre também o preenchimento de microporos e não apenas o recobrimento superficial em mono-multicamada conforme o ilustrado na figura 16.



Fig. 16 - Principais mecanismos de adsorção [99].

2.2.3- MÉTODO DR

Sabendo as limitações da teoria BET, quando aplicada a sólidos microporosos, existiu a necessidade de obter uma forma de retirar informação mais consistente neste tipo de materiais, surgindo assim a Teoria do Preenchimento Volúmico de Microporos (TVFM) proposta por Dubinin. A partir desta teoria foram desenvolvidos vários métodos para a caracterização de microporos, entre os quais a equação DR, descrita pela seguinte equação [27]:

$$\log(n_{\text{ads}}) = \log(n_{\text{mic}}) - \left[2,303 \left(\frac{RT}{E_0\beta} \right)^2 \right] \log^2 \left(\frac{p^0}{p} \right) \quad (2.9)$$

Onde n_{mic} é a capacidade dos microporos, R é a constante dos gases ideais, T a temperatura de adsorção. E_0 a energia característica de adsorção e β o coeficiente de afinidade do adsorativo.

A equação DR pode também ser aplicada se a representação seguinte for linear:

$$\log(n_{\text{ads}}) \text{ vs } \log^2 \left(\frac{p^0}{p} \right) \quad (2.10)$$

A partir da aplicação gráfica da equação DR na sua forma linear é possível calcular os valores de E_0 e a capacidade dos microporos (n_{mic}).

O volume microporoso, V_0 (cm^3/g) é determinado utilizando o valor obtido de n_{mic} , segundo a expressão:

$$V_0 = \frac{n_{\text{mic}} \cdot M}{\rho_L} \quad (2.11)$$

Onde, V_0 é o volume microporoso, n_{mic} a quantidade adsorvida, M a massa molar do adsorativo e ρ_L a densidade do adsorativo líquido.

2.2.4 - MÉTODO α_s

O método α_s foi inicialmente introduzido por Kenneth S.W. Sing e consiste numa modificação do método t proposto por Lippens e Boer em 1965 [27, 97, 99]. Ambos são métodos empíricos, pelo facto de se comparar a isotérmica obtida no material em análise com uma isotérmica padrão que é uma isotérmica do mesmo adsorativo na forma reduzida, obtida num material de referência não poroso quimicamente análogo ao material em análise [27, 30, 100].

O método consiste em representar, para o mesmo valor de p/p^0 , a quantidade adsorvida na amostra em estudo, n_{ads} , em função da adsorção na referência, expressa como uma quantidade

reduzida denominada α_s . Esta é definida como a razão entre a quantidade adsorvida a uma dada pressão e a quantidade adsorvida a uma pressão relativa específica (0,4), conforme a expressão 2.12.

Para a adsorção de azoto a 77K a pressão relativa seleccionada é normalmente o valor de 0,4, valor ao qual o preenchimento dos microporos está completo e, na maioria dos sistemas, a condensação capilar nos mesoporos ainda não teve início [27, 30]:

$$\alpha_s (p/p^0) = \frac{n_{ref} (p/p^0)}{n_{ref} (0,4)} \quad (2.12)$$

Caso a amostra a analisar seja não porosa, e ainda possua propriedades químicas superficiais semelhantes às do material de referência, a representação será linear com declive S_s e irá passar na origem dos eixos. O valor para a área superficial específica do sólido é determinado com base na expressão [27]:

$$A_s = \frac{A_{ref}}{n_{ref}(0,4)} \times S_s \quad (2.13)$$

Sendo A_{ref} e n_{ref} os valores correspondentes ao material de referência.

Na maioria dos materiais verificam-se, usualmente, desvios na linearidade das representações α_s , o que se deve à existência de diferentes tipos de porosidade, figura 17.

Considerando a zona linear desta representação, é possível por extrapolação gráfica até ao eixo das ordenadas calcular-se o volume total de microporos (incluindo os microporos primários, <0,7nm; e os microporos secundários, 0,7 – 2 nm), V_p , admitindo que a densidade do adsorvato é igual à densidade do adsorvativo líquido à mesma temperatura, ρ_L , segundo a expressão:

$$V_p = \frac{n_{ads}M}{\rho_L} \quad (2.14)$$

Onde, V_p é o volume microporoso, n_{ads} a quantidade adsorvida, M a massa molar do adsorvativo e ρ_L a densidade do adsorvativo líquido.

O declive da região linear obtida permite ainda calcular a área específica correspondente à superfície externa, S_{ext} .

Desta forma a área da superfície externa é obtida a partir da razão entre a área externa experimental, S_{ext} , e de referência, S_{ref} , segundo a fórmula (2.15):

$$S_{Ext} = d_{\alpha_s} \times \left(\frac{S_{Ref}}{n_{ads}(ref)_{p/p^0=0,4}} \right) \quad (2.15)$$

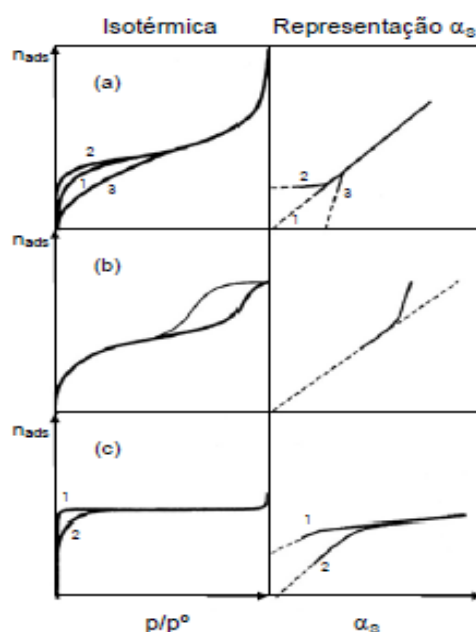


Fig. 17 - Representação do efeito da porosidade em hipotéticas isotérmicas de adsorção e correspondentes ao método α_s : (a) sólido não poroso; (b) sólido mesoporoso; (c) sólido microporoso: (1) microporos primários e (2) microporos secundários [27].

2.3- ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar permite quantificar o teor de determinados elementos químicos que constituem a superfície química do adsorvente, tais como carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto, enxofre, entre outros. No caso específico dos carvões ativados estes possuem uma elevada percentagem de carbono pois é o elemento que mais predomina na sua constituição. A percentagem de todos os restantes elementos é importante, especialmente do oxigénio, permitindo dar uma indicação da acidez ou basicidade do material. Este método consiste em queimar as amostras a temperaturas elevadas sob um fluxo de oxigénio/hélio, sendo os produtos de combustão medidos posteriormente pelo aparelho utilizado. Deste modo, todo o carbono existente é transformado em dióxido de carbono (CO_2), o hidrogénio em vapor de água (H_2O), o enxofre em dióxido de enxofre (SO_2) e o azoto é reduzido a N_2 , sendo depois estas moléculas identificadas e quantificadas pelo aparelho.

2.4- TEOR DE CINZAS

As cinzas são matéria mineral que resta depois de uma completa combustão de um material carbonáceo. A sua quantidade e composição variam com o precursor e com os tratamentos a que o material é sujeito até à forma final. O conteúdo em cinzas pode variar entre valores inferiores a 1% (para materiais precursores relativamente puros) até valores superiores a 10%, atingindo mesmo os 20% [38].

2.5- PONTO DE CARGA ZERO

O ponto de carga zero (pcz) pode definir-se como sendo o valor de pH no qual a carga média superficial do material, neste caso o carvão ativado, é zero, ou seja, quando a quantidade de espécies positivas iguala a quantidade de espécies negativas. Assim, para valores de pH da solução superiores ao pcz a carga da superfície é predominantemente negativa. Para valores de pH inferiores ao pcz a carga da superfície é predominantemente positiva [101, 102].

2.6- ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA

A adsorção em fase aquosa é um dos métodos mais utilizados para a remoção de poluentes em águas, no entanto este método é dependente das características do adsorvivo, do material adsorvente e do pH da solução.

2.6.1- CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo cinético permite determinar a velocidade de adsorção de um composto em solução. A cinética do processo de adsorção pode ser controlada pelas seguintes quatro etapas (figura 18) [103,104]:

- 1) Transporte das moléculas de soluto desde a solução para a fronteira externa do filme do sólido;
- 2) Transporte das moléculas de soluto desde a fronteira externa do filme para a superfície do sólido;
- 3) Transporte das moléculas de soluto desde a superfície do adsorvente até aos sítios intraparticulares ativos;
- 4) Interação das moléculas de soluto com os sítios disponíveis na superfície interna.

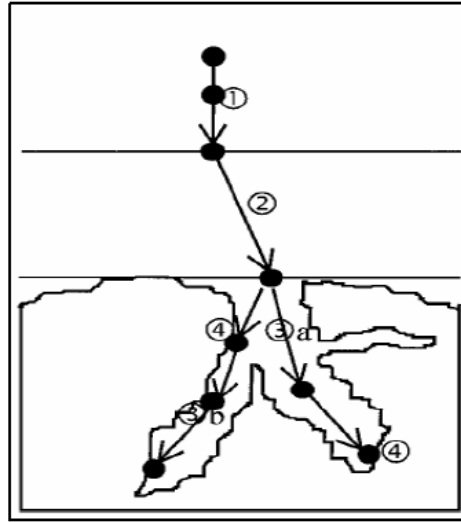


Fig. 18 - Os quatro passos da adsorção [103].

A velocidade de adsorção depende das propriedades estruturais do adsorvente (porosidade, área específica e tamanho da partícula), assim como das propriedades do adsorvato (concentração, tamanho molecular) e do tipo de interações entre o adsorvato e os sítios ativos do adsorvente [104].

Existem diversos modelos cinéticos que permitem compreender o comportamento do adsorvente e também perceber o mecanismo que controla o processo de adsorção de forma a poder tratar os dados obtidos experimentalmente.

Os modelos cinéticos usados no presente trabalho foram o modelo cinético de pseudo 1.^a ordem e o modelo cinético de pseudo 2.^a ordem.

2.6.1.1- MODELO CINÉTICO DE PSEUDO 1.^a ORDEM DE LAGERGREN

A constante de velocidade pode ser determinada segundo a seguinte equação de primeira ordem [84, 105-108].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.16)$$

Onde k_1 é a constante cinética de 1.^a ordem (min^{-1}), q_e é a quantidade de adsorvato no equilíbrio (mg/g) e q_t a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t (mg/g).

A equação anterior pode ser linearizada obtendo-se a seguinte expressão:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (2.17)$$

Do declive da reta obtida a partir da representação gráfica de $\log(q_e - q_t)$ versus t é possível obter o valor da constante de 1.ª ordem (k_1).

2.6.1.2- MODELO CINÉTICO DE PSEUDO 2.ª ORDEM

No entanto, caso a cinética de adsorção de pseudo primeira-ordem não seja verificada, propõe-se o modelo cinético de pseudo segunda-ordem, que é expresso pela equação [84, 105-108]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.18)$$

Onde k_2 é a constante cinética de 2.ª ordem (min^{-1}), q_e é a quantidade de adsorvato no equilíbrio (mg/g) e q_t a quantidade de adsorvato no tempo t (mg/g).

A equação anterior pode ser linearizada obtendo-se a seguinte expressão:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.19)$$

Representando graficamente t/q_t versus t é possível obter-se q_e e k_2 .

2.6.2- ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO

As isotérmicas de adsorção (em fase líquida) representam a relação entre a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente e concentração de equilíbrio a temperatura constante. A expressão para a quantidade adsorvida é dada pela equação 2.20:

$$n_{\text{ads}} = \left(\frac{C_i - C_{\text{eq}}}{m_{\text{CA}}} \right) \cdot V \quad (2.20)$$

Onde C_i é a concentração inicial, C_{eq} é a concentração da solução no equilíbrio, m_{CA} é a massa do carvão ativado e V é o volume de solução utilizada.

Em relação à adsorção em soluções aquosas, existem várias equações empíricas e respetivas isotérmicas de adsorção, as mais conhecidas encontram-se descritas ao lado na figura 19.

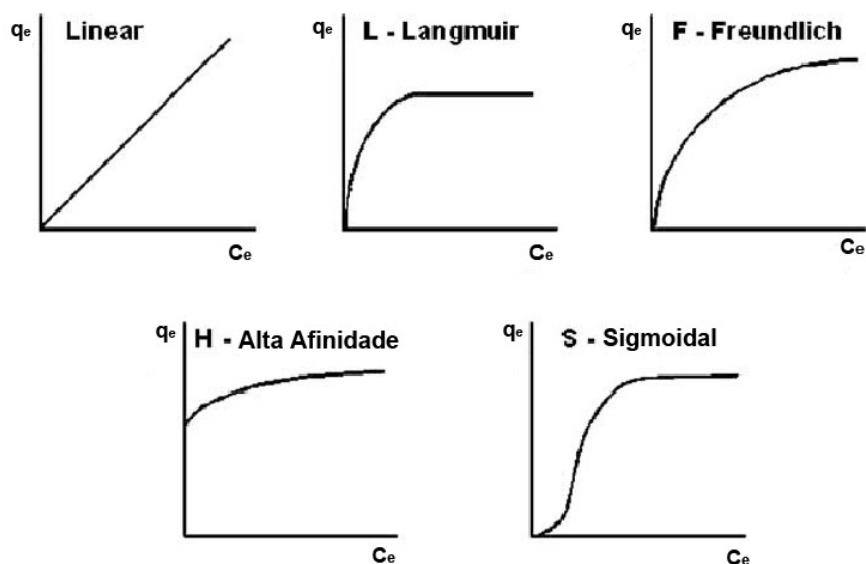


Fig. 19 - Isotérmicas de adsorção mais comuns de soluções aquosas em materiais carbonáceos [52, 74, 103].

O tipo de isotérmica linear raramente se encontra em carvões, no entanto é encontrado na região inicial de todas as isotérmicas de superfície homogênea. As isotérmicas de Langmuir e de Freundlich são os dois tipos de isotérmicas que ocorrem com mais frequência, sendo estas típicas de carvões ativados. O tipo de isotérmica de alta afinidade é caracterizado por uma forte ascensão, e por fim a isotérmica sigmoidal é obtida em materiais com superfícies homogêneas [108].

2.6.2.1- MODELO DE LANGMUIR

A equação de Langmuir propõe que a adsorção ocorra sobre uma superfície homogénea do adsorvente na forma de uma monocamada, na qual a energia de adsorção seja distribuída homogeneamente e a distribuição de moléculas adsorvidas ocorra de modo uniforme [106].

As moléculas do adsorvato recobrem toda a superfície adsorvente, que contém um número finito de sítios, e cada sítio mantém apenas uma molécula, não havendo portanto interação entre moléculas vizinhas [84].

A equação não linear para este modelo é dada pela expressão [109, 110]:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.21)$$

Onde q_e representa a quantidade de adsorvato por unidade de peso de adsorvente (mg/g), b é a constante de Langmuir (L/mg), q_m é a capacidade de adsorção máxima de adsorvato e C_e é a concentração da solução no equilíbrio (mg/L).

A equação anterior pode ser linearizada ficando [109, 110]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (2.22)$$

Através do gráfico da expressão linear é possível obter pelo declive o valor de q_m , e através da ordenada na origem o valor de b , sendo que b é uma medida direta da afinidade do adsorvato no adsorvente.

2.6.2.2- MODELO DE FREUNDLICH

A equação de Freundlich é um modelo empírico que está assente na teoria de que um aumento da concentração de adsorvivo corresponderá a um aumento da quantidade de adsorvato no material poroso. Esta hipótese admite existir uma quantidade adsorvida infinita à medida que C_e aumenta, e pode ser expressa a partir da seguinte função exponencial, que representa a equação não linear [109, 110]:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.23)$$

Onde q_e representa a quantidade adsorvida (mg/g), K_F é a constante de Freundlich (mg/L/g), C_e é a concentração da solução no equilíbrio (mg/L) e n é o expoente de Freundlich. A adsorção diz-se favorável para valores de $1/n < 1$ e desfavorável para $1/n > 1$.

A constante de Freundlich mede a capacidade relativa de adsorção do adsorvente e o expoente de Freundlich é uma constante que indica a força da adsorção.

A equação de Freundlich pode ser linearizada, representando-se assim por [109-111]:

$$\ln(q_e) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (2.24)$$

Assim, através da representação gráfica da expressão anterior é possível obter o valor da ordenada na origem que corresponde à constante de Freundlich e do valor do declive obtém-se o expoente de Freundlich.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1- MATERIAIS ADSORVENTES

Os materiais escolhidos para este estudo foram carvões ativados granulares comerciais da marca CECA e Norit.

Os carvões foram selecionados com base nas suas propriedades de adsorção para componentes específicos nomeadamente, bromatos, cloritos, cloratos e NOM, e também segundo uma perspetiva económica, selecionando-se, para cada marca, as gamas base e topo de gama.

Norit

- GAC 830W (gama base)
- GAC 1240 (gama alta)
- GAC 1240P (gama alta)

CECA

- GAC Acticarbon 1240W (gama alta)

3.2- REAGENTES E GASES

Tabela 7 – Características dos reagentes e gases utilizados nos diferentes métodos de análise.

REAGENTE / GÁS	ABREVIATURA E/OU FÓRMULA MOLECULAR	MARCA	PUREZA (%)	Nº CAS	MÉTODO DE ANÁLISE
ÁCIDO NÍTRICO	HNO ₃	Merk	-	100441000	PCZ
AZOTO N50	N ₂	Air Liquide	99,9	-	Adsorção de Azoto a 77K
BROMATO DE POTÁSSIO	KBrO ₃	Merk	-	1.04912.0100	Cinética e Isotérmicas de Adsorção
CLORATO DE SÓDIO	NaClO ₃	Acros	99	7715.09.9	Cinética e Isotérmicas de Adsorção
CLORITO DE SÓDIO	NaClO ₂	Acros	80	7758.19.2	Cinética e Isotérmicas de Adsorção
HÉLIO 5.0	He	Linde	99.9	-	Adsorção de Azoto a 77K
HÉLIO 4.6	He	Linde	99,9	-	Análise Elementar
HIDRÓXIDO DE SÓDIO	NaOH	Panreac	98	-	PCZ
NITRATO DE SÓDIO	NaNO ₃	Merk	-	1498	PCZ
OXIGÉNIO 4.5	O ₂	Linde	99,9	-	Análise Elementar

3.3- CONDIÇÕES OPERACIONAIS

3.3.1- CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E EQUIPAMENTO

3.3.1.1- DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO

Equipamento e consumíveis

- Placas de aquecimento com agitador magnético da marca Heidolph-Elektro, modelo MR 3001K.
- Potenciómetro e microelectrodo Crison modelo 2002.

Procedimento

O ponto de carga zero foi determinado através do método das titulações mássicas proposto por Noh e Schwarz [112] e adaptado por Carrott e colaboradores [101].

Num erlemeyer adicionou-se cerca de 3g de amostra de carvão ativado a 50mL de uma solução 0,1M em NaNO_3 . A suspensão é posteriormente colocada num banho de agitação com temperatura controlada a 25° durante 48h. Após este período a suspensão é filtrada por papel de filtro Whatman #1 (11 μm) e o pH de equilíbrio determinado no filtrado com recurso a um microeléctrodo e um potenciómetro.

Para além do ponto anterior, procedeu-se da mesma forma para:

- 3g Carvão em 50mL de solução 0,001M de NaOH.
- 3g Carvão em 50mL de solução 0,001M de HNO_3 .

As soluções básicas e ácidas acima descritas, nomeadamente NaOH e HNO_3 foram obtidas usando uma solução de NaNO_3 com concentração 0,1M como solvente, de forma a manter a força iónica constante.

3.3.1.2- ANÁLISE ELEMENTAR

Equipamento e consumíveis

- Analisador elementar da marca Eurovector, modelo EuroEA (CHNS+O);
- Pulverizador de bolas da marca Fritsch, modelo Pulverisette 23;
- Microbalança Sartorius modelo M2P;

Procedimento

A análise da composição elementar foi realizada através da pesagem de 2 a 3,5mg, com um rigor de 0,001mg (fig. 24). A amostra foi colocada numa pequena capsula de tungsténio para a análise de carbono, hidrogénio, azoto, enxofre (CHNS) a qual é fechada e inserida no amostrador automático do aparelho. A análise de cada amostra é efetuada em triplicado. Em cada série de determinações é utilizada uma substancia de referência (sulfanilamida para a determinação de (CHNS)), que serve como padrão para o cálculo das quantidades dos elementos das amostras, e um branco constituído por uma cápsula vazia.

O teor em oxigênio (O) foi estimado através da diferença entre 100% e a soma do valor total das espécies (N, C, S e H) e do teor em cinzas.

O software de controlo do aparelho, Callidus v2.E2, efetua também a aquisição de dados e a integração das bandas cromatográficas de forma a produzir um relatório com os resultados das quantidades de cada elemento. Para cada elemento a área do branco é automaticamente deduzida na referência e nas amostras.

Esta análise é efetuada por combustão dinâmica da amostra a 1040°C, na presença de oxigênio e do gás de arraste hélio seguida de análise cromatográfica a 60°C dos gases produzidos utilizando uma coluna empacotada e um detetor de condutividade térmica.

Para monitorizar a entrada das cápsulas, e prevenir problemas, são colocados entre amostras espaços *by-pass*, ou seja, espaços vazios. Seguidamente é realizada toda a programação do aparelho, como é possível verificar no esquema da tabela 8.

Tabela 8 – Programação sequencial do Analisador Elementar.

POSIÇÃO NO AMOSTRADOR	TIPO DE ANÁLISE	POSIÇÃO NO AMOSTRADOR	TIPO DE ANÁLISE
1	By-pass	15	By-pass
2	By-pass	16	By-pass
3	Branco	17	GAC Norit 830WL
4	Padrão	18	GAC Norit 830WL
5	By-pass	19	GAC Norit 830WL
6	By-pass	20	By-pass
7	GAC Norit 1240P	21	By-pass
8	GAC Norit 1240P	22	GAC CECA 1240W
9	GAC Norit 1240P	23	GAC CECA 1240W
10	By-pass	24	GAC CECA 1240W
11	By-pass	25	By-pass
12	GAC Norit 1240	26	By-pass
13	GAC Norit 1240	27	By-pass
14	GAC Norit 1240		



Fig. 20 - Analisador elementar.



Fig. 21 - Pulverizador de bolas.

3.3.1.3- DETERMINAÇÃO DO TEOR EM CINZAS

Equipamento e consumíveis

- Balança analítica Radwag - AS 220/C/2
- Mufla Termolab - MCM
- Estufa Memmert - UNE 200

Procedimento

Esta análise é efetuada a partir da norma ASTM D2866-94, onde são usados cadinhos de porcelana previamente tarados após uma secagem de duas horas numa estufa a 100°C, seguido do arrefecimento dos mesmos num exsicador, de forma a retirar toda a humidade existente. Este procedimento é repetido até se obter peso constante.

Seguidamente são pesados os cadinhos com as amostras de carvão ativado, e posteriormente são colocados numa mufla a 800°C durante 17 horas. Após este período a amostra é retirada da mufla e arrefecida num exsicador até à temperatura ambiente, sendo depois pesada.

O teor em cinzas é calculado de acordo com a expressão (3.1):

$$\text{Teor em cinzas (\%)} = \frac{(C-A)}{(B-A)} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Onde A corresponde ao peso do cadinho, C ao peso do cadinho mais cinzas, e B o peso do cadinho mais a amostra de GAC.



Fig. 22 - Estufa.



Fig. 23 - Mufla.



Fig. 24 - Balança analítica.

3.3.1.4- DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Equipamento e consumíveis

- Difratómetro Bruker-AXS modelo D8 Advance, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.1540600 \text{ nm}$), fendas fixas 0,6 mm no detetor e fendas na fonte de radiação, com incrementos angulares 2θ de $0,02^\circ$, entre 5° e 60° (fig. 25);
- Difratómetro controlado pelo software DIFFRAC^{PLUS}.
- Pulverizador de bolas da marca Fritsch, modelo Pulverisette 23;

Procedimento

As amostras de carvão a analisar depois de pulverizadas, são acondicionadas no porta-amostras com o auxílio de uma lâmina de vidro de forma a adquirirem uma superfície regular horizontal.



Fig. 25 - Difratómetro de raios X.

3.3.1.5- ADSORÇÃO EM FASE GASOSA (ADSORÇÃO DE AZOTO A 77K)

Equipamento e consumíveis

- Masterprep Quantachrome Instruments, modelo MP-I
- Quadsorb-Tri Quantachrome Instruments, modelo 3SI-I
- Balança analítica Metler Toledo - AG245

Procedimento

Primeiramente foi pesada a célula de análise. Em seguida foi introduzida na célula de análise uma quantidade de amostra, que foi pesada de forma rigorosa e precisa, tendo-se todo o cuidado quer na introdução da amostra quer na limpeza das paredes subjacentes da célula.

Seguidamente a célula foi transferida para um sistema independente, designada de Masterprep (fig.26), onde se procede à desgaseificação da amostra a uma velocidade de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a 400°C durante 4 horas.

Após o arrefecimento, a célula foi novamente pesada, de modo a obter-se o valor da massa de amostra desgaseificada, sendo depois inserida no aparelho Quadsorb-Tri (fig.27).

A adsorção de azoto realizada neste equipamento permite também a determinação do volume morto com hélio a 77K, sendo que este volume corresponde ao volume interno da célula sem o volume ocupado pela amostra.



Fig. 26 - Desgaseificador Masterprep.

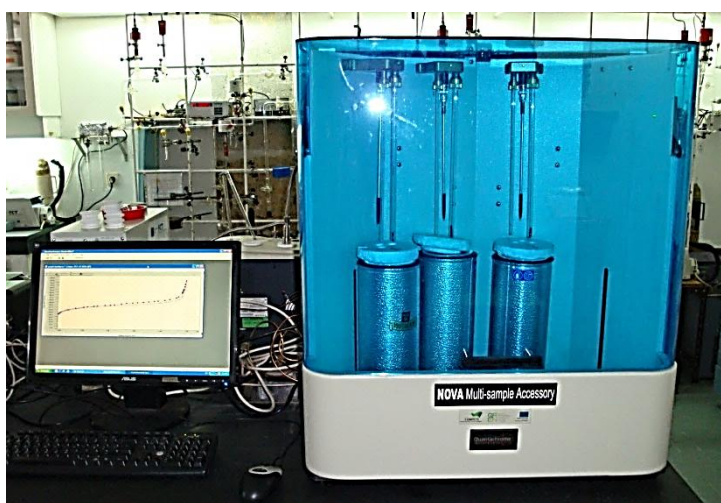


Fig. 27 - Sistema Quadsorb-Tri.

3.3.2- ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA

Equipamento e consumíveis

- Balança analítica da marca Mettler Toledo.
- Cromatógrafo iônico DX-120 da marca Dionex equipado com uma coluna Ionpac AS9-HC em conjunto com a pré-coluna Ionpac AG9HC e supressor aniônico ASRS 300.
- Jar-test, da marca Velp Scientifica, modelo FC6S.



Fig. 28 - Cromatógrafo iônico.

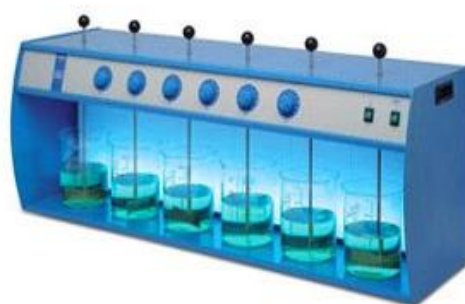


Fig 29 - Sistema Jar-test.

O estudo de adsorção em fase líquida consistiu numa investigação exploratória dado que não existiam informações acerca da capacidade de adsorção dos materiais em questão para os respetivos contaminantes, e por isso o procedimento que fora inicialmente adotado para os ensaios teve que ser alvo de sucessivas reformulações com o intuito de se atingirem os objetivos propostos.

Quanto aos testes de adsorção em fase líquida, este estudo compreendeu três tipos de ensaios: de cinética, de isotérmicas de adsorção em batch e em coluna.

Relativamente aos estudos cinéticos para os iões clorito e clorato utilizou-se sempre uma solução composta por ambos, uma vez que a presença destes contaminantes parece nunca estar dissociada em amostras de águas reais, segundo o histórico da empresa nas suas estações de tratamento. Desta forma, foi utilizada uma solução com concentração mais elevada em iões

clorito, enquanto que a concentração da solução em iões clorato foi apenas ligeiramente superior ao valor de referência em águas para consumo humano. Tal procedimento deve-se ao facto de a concentração real dos primeiros ser superior nas águas a tratar.

No que diz respeito às isotérmicas de adsorção, também se utilizaram soluções compostas de iões clorito e clorato devido aos motivos anteriormente descritos.

Nestes ensaios utilizaram-se inicialmente valores de concentração dos analitos a dosear análogos aos habitualmente registados em amostras reais de águas.

No entanto, uma vez que os testes referentes a estas concentrações não foram suficientes para determinar o tempo de equilíbrio de adsorção tiveram que ser repetidas novos ensaios com concentração superior. Tal deveu-se ao facto de os carvões em estudo apresentarem capacidade de adsorção distintas, e por isso os novos ensaios compreenderam soluções com concentrações sucessivamente mais elevadas até se atingir o equilíbrio de adsorção de cada amostra de carvão em estudo.

Quanto aos ensaios relativos aos iões bromato, estes foram realizados de forma independente, ou seja, as soluções adicionadas aos carvões compreendiam única e exclusivamente bromatos. No entanto, o procedimento experimental realizou-se de forma análoga à descrita para os cloritos/cloratos.

Importa igualmente referir que, segundo uma lógica de otimização de custos, decidiu-se prosseguir apenas com os ensaios para os materiais adsorventes que apresentavam maior potencial para a adsorção para os contaminantes em questão.

Depois de realizados os testes preliminares (estudos cinéticos e isotérmicas de adsorção), onde se tentou compreender um pouco melhor o comportamento dos carvões e determinar a sua capacidade de adsorção (adsorção de contaminantes por grama de adsorvente), foi conduzido um estudo de forma a simular um dos passos de tratamento de águas para consumo humano, o processo de filtração rápida. Um dos processos-chave neste ensaio foi a substituição do adsorvente, que geralmente é areia, por carvão ativado granular.

Neste ensaio, e seguindo a mesma lógica de otimização de custos, optou-se por testar apenas um carvão, uma vez que a partir dos ensaios anteriores se determinou que um dos carvões teria desempenho superior tanto na adsorção de cloritos e cloratos como na adsorção de bromatos.

Assim, o carvão selecionado foi testado em coluna em dois ensaios independentes, um para a remoção de iões cloritos/cloratos e outro para iões bromatos em soluções de águas provenientes do processo de decantação.

3.3.2.1- CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Procedimento

Uma vez que as águas a analisar continham tipos distintos de contaminantes, (subprodutos de desinfecção) os ensaios de cinética foram divididos em dois grupos. Num dos grupos adicionou-se num copo de polipropileno graduado (2L), 20 gramas de carvão ativado rigorosamente pesado e 1L de uma solução com concentração em ião clorito de $800 \times 10^{-3} \mu\text{g/L}$ e $800 \mu\text{g/L}$ em ião clorato, sendo esta preparada com água proveniente do processo de tratamento da decantação. Este passo foi posteriormente repetido para cada uma das diferentes amostras de carvão. Seguidamente as amostras foram colocadas no equipamento Jar-Test com uma velocidade de agitação de 45 rotações por minuto. Foram depois retiradas alíquotas de 15mL, nos tempos: 15, 30, 60 (1hora), 90 (1,5 horas), 120 (2horas), 150 (2,5 horas), 180 (3 horas), 1440 (24 horas) e 2880 (48 horas) minutos.

No outro grupo procedeu-se de forma análoga à anterior, utilizando uma solução com concentração de $50 \mu\text{g/L}$ em ião bromato.

Posteriormente, às alíquotas recolhidas de ambos os grupos foi adicionado $10 \mu\text{L}$ de uma solução de etilenodiamina 1g/L , que funciona como preservante das mesmas.

Por fim, as amostras foram analisadas recorrendo à técnica de Cromatografia Iónica, através da qual foi possível identificar e quantificar os contaminantes em questão.

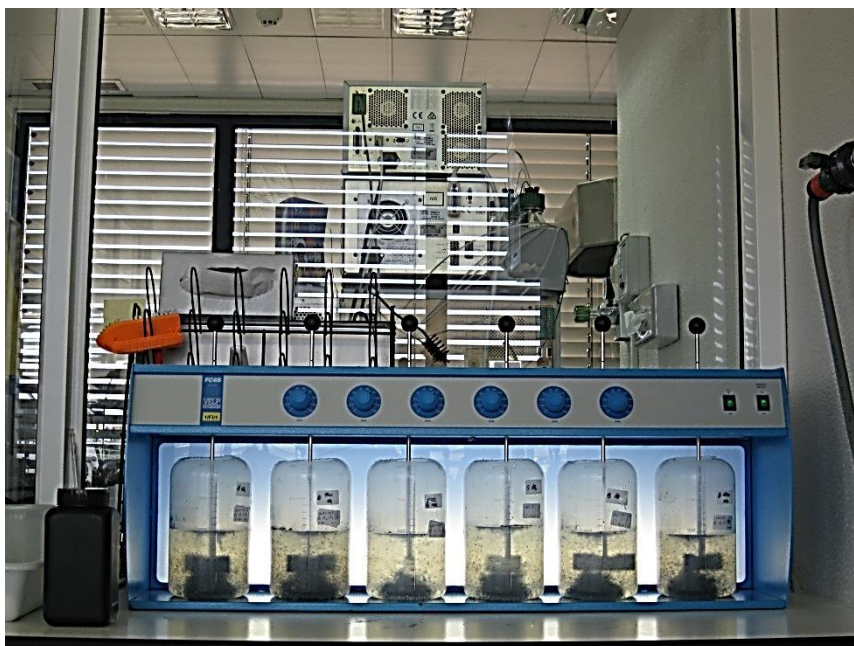


Fig. 30 - Estudos cinéticos de adsorção em fase líquida no sistema Jar-Test.

3.3.2.2- ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO

Procedimento

O procedimento para a realização das isotérmicas de adsorção é relativamente idêntico ao descrito anteriormente para os ensaios de cinética. No entanto, desta vez, ao invés de variar o tempo de amostragem para uma concentração fixa de contaminantes, efetuou-se o inverso, fixou-se o tempo de adsorção (sendo este determinado pelos estudos de cinética) em 180 minutos, e variou-se a concentração das soluções adicionadas.

Dividiram-se novamente os ensaios em dois grupos, um para determinar a adsorção de iões bromato e outro para iões clorito e clorato.

Para os ensaios correspondentes à determinação de iões clorito e clorato, adicionaram-se em copos de polipropileno graduados (2L), 20 gramas de carvão ativado e 1L de cada uma das soluções correspondentes a cada copo, conforme indicado na tabela 9.

Tabela 9 - Ensaios batch para as soluções com iões clorito e clorato.

CONCENTRAÇÃO	ENSAIOS BATCH							
	[X ₁] µg/L	[X ₂] µg/L	[X ₃] µg/L	[X ₄] µg/L	[X ₅] µg/L	[X ₆] µg/L	[X ₇] µg/L	[X ₈] µg/L
IÃO CLORITO ClO ₂ ⁻	5,0x10 ⁺⁰²	7,0x10 ⁺⁰²	1,0x10 ⁺⁰³	1,0x10 ⁺⁰⁶	1,5x10 ⁺⁰⁶	2,0x10 ⁺⁰⁶	4,0x10 ⁺⁰⁶	6,0x10 ⁺⁰⁶
IÃO CLORATO ClO ₃ ⁻	500	700	1000	1250	1500	2000	5000	10000

Seguidamente as amostras foram colocadas no equipamento Jar-Test com uma velocidade de agitação de 45 rotações por minuto. Foram depois retiradas alíquotas de 15mL ao fim de 180 minutos (3 horas).

No outro grupo procedeu-se de forma análoga à anterior, adicionando, neste caso soluções de ião bromato, de acordo com o indicado na tabela 10.

Tabela 10 - Ensaios batch para as soluções com iões bromato.

CONCENTRAÇÃO	ENSAIOS BATCH							
	[X ₁] µg/L	[X ₂] µg/L	[X ₃] µg/L	[X ₄] µg/L	[X ₅] µg/L	[X ₆] µg/L	[X ₇] µg/L	[X ₈] µg/L
IÃO BROMATO BrO ₃ ⁻	10	20	30	40	60	120	500	1000

Seguidamente às alíquotas recolhidas de ambos os grupos foi adicionado 10 μL de uma solução de etilenodiamina 1g/L.

Os passos anteriores foram repetidos para as distintas amostras de carvão (CECA e Norit) e por último, as soluções finais foram analisadas recorrendo à técnica de Cromatografia Iónica, através da qual foi possível identificar e quantificar os contaminantes em questão.

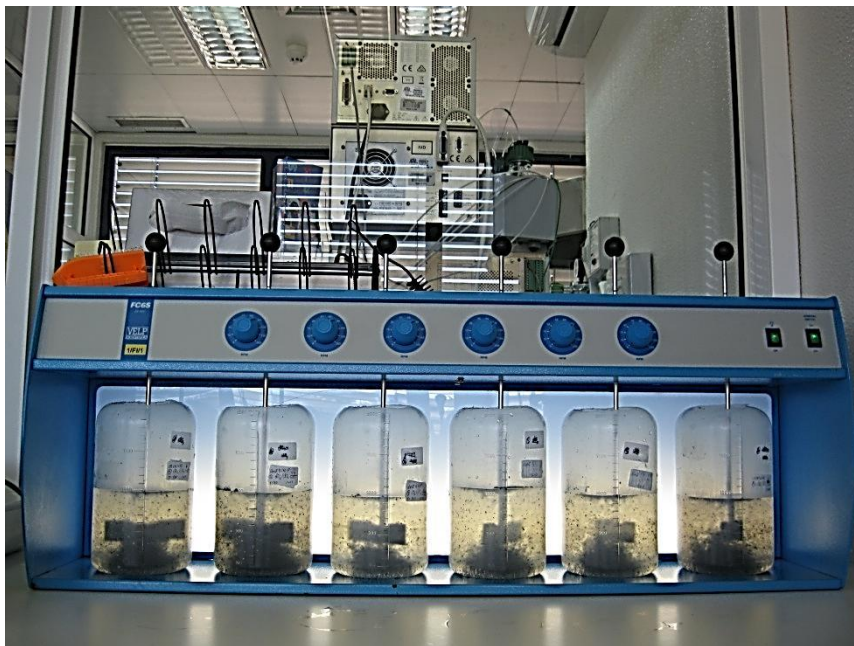


Fig. 31 - Ensaios batch adsorção em fase líquida no sistema Jar-Test.

3.3.3- ENSAIOS EM COLUNA

Equipamento

- Bomba peristáltica da marca Dinko, modelo D25-VT.
- Bomba peristáltica da marca Watson-Marlow, modelo 323.
- Cromatógrafo iónico DX-120 da marca Dionex usando uma coluna Ionpac AS9-HC em conjunto com a pré-coluna Ionpac AG9HC e supressor aniónico ASRS 300.
- Colunas cromatográficas da General Electric Healthcare, modelo XK26 (com 2,6 cm de diâmetro interno por 70 cm de altura)

Procedimento

Para os ensaios em coluna foram utilizadas duas colunas. Em cada coluna foi colocada uma fina camada de película de fibra de vidro (< 1 mm) para impedir eventuais obstruções ao nível do sistema de tubagens, 5 gramas de carvão ativado granular Norit 1240P como material adsorvente e, finalmente, 2 gramas de esferas de vidro não porosas de forma a permitir a estabilidade e homogeneidade do empacotamento da camada de carvão aquando da passagem das soluções (fig. 32). Nos ensaios procurou-se simular as condições do processo real de tratamento existentes nas ETA's e determinou-se que os tempos de retenção das soluções na coluna seriam de 15 minutos para o caso das soluções de iões clorito/clorato e 17 minutos para a de iões bromato. De forma a respeitar os tempos de retenção considerados, as bombas peristálticas associadas aos dois sistemas tiveram que ser configuradas para corresponderem a caudais de 45mL/h e 38mL/h para os tempos de retenção de 15 e 17 minutos, respetivamente.

Convém ainda referir que foram realizados dois ensaios distintos, um inicial onde foram utilizadas soluções de clorito/clorato e outro de bromato com concentrações mais baixas (1500 µg/L [ClO₂⁻] + 750 µg/L [ClO₃⁻] e 50 µg/L [BrO₃⁻]) respetivamente, com valores próximos dos encontrados em amostras de águas reais durante o período de 5 dias.

Seguidamente, foi realizado um segundo estudo, este mais exaustivo, com concentrações superiores de iões cloritos, mantendo-se inalteradas as restantes (150000 µg/L [ClO₂⁻] + 750 µg/L [ClO₃⁻] e 50 µg/L [BrO₃⁻]) durante 11 dias.

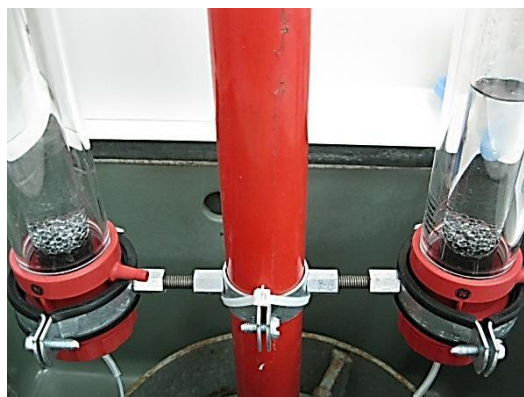


Fig. 32 – Montagem utilizada nos ensaios em coluna.

4- REGISTO E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS

4.1- CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

4.1.1- ANÁLISE ELEMENTAR, TEOR EM CINZAS E PONTO DE CARGA ZERO

Os carvões ativados granulares usados neste trabalho experimental foram caracterizados através de técnicas como a análise elementar, a determinação do teor em cinzas e o ponto de carga zero. Os valores dos parâmetros obtidos encontram-se expressos na tabela 11.

Observando a tabela 11 é possível verificar que a composição elementar dos materiais difere substancialmente ao nível do teor de carbono e de oxigénio. Por um lado, são as amostras GAC CECA 1240W e GAC NORIT 830WL que apresentam teores em carbono mais baixos na gama dos 67-68% relativamente às restantes amostras que se encontram na gama dos 84-87%. Uma possível explicação para a diferença dos teores em carbono pode estar relacionado com os precursores usados para a produção destes carvões. Assim, existe a hipótese de os materiais com menor teor de carbono terem sido produzidos a partir de *soft-coal* (do inglês carvão betuminoso macio), ao passo que os restantes, com maior valor de carbono, terem sido produzidos a partir de precursores do género *hard-coal* (do inglês carvão betuminoso duro), estes últimos mais resistentes [83].

Tabela 11 – Análise elementar, teor em cinzas e ponto de carga zero.

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO ELEMENTAR					TEOR EM CINZAS % (m/m)	PONTO DE CARGA ZERO (pcz)
	N % (m/m)	C % (m/m)	H % (m/m)	S % (m/m)*	O % (m/m)**		
GAC CECA 1240W	0,15	68,68	0,25	< l.d	24,51	6,38	9,99
GAC NORIT 830WL	0,11	67,24	0,31	< l.d	17,84	14,48	10,18
GAC NORIT 1240	0,16	84,70	0,14	< l.d	14,98	14,30	9,95
GAC NORIT 1240P	0,23	87,51	0,23	< l.d	8,16	3,84	10,03

* Valores menores que o limite de identificação ** O teor em oxigénio foi estimado através da diferença entre 100% e o somatório do valor total das espécies (N, C e H) e do teor em cinzas.

Por outro lado, as amostras GAC CECA 1240W e GAC NORIT 830WL apresentam também os valores mais altos ao nível do teor em oxigénio, situados na gama 17-24%, ao passo que para as restantes amostras estes valores estão situados na gama 8-14%. A presença de oxigénio nos materiais deve-se à própria constituição dos precursores, ou podem ter sido formados durante o processo de ativação ou ainda terem sido introduzidos por tratamento pós-produção.

Quanto ao teor em cinzas, é possível verificar que os materiais com menor teor em cinzas são as amostras GAC CECA 1240W e GAC NORIT 1240P com teores de cinzas de 6,4% e 3,8% respetivamente. Relativamente à amostra CECA, não se encontra documentada qualquer referência relativa aos teores em cinza para estes carvões nem quais os processos de tratamento / pós-tratamento efetuados. Por sua vez, já o fabricante da amostra GAC NORIT 1240P indica na folha técnica do material que este é submetido a uma lavagem ácida, sendo este processo importante, uma vez que remove grande parte das cinzas inorgânicas do material. As amostras GAC NORIT 830WL e GAC NORIT 1240 exibem teores em cinzas na gama dos 14-15%, valores estes consideravelmente mais elevados que as amostras referidas anteriormente.

Tal como referido anteriormente neste trabalho, o ponto de carga zero é um parâmetro muito importante para determinar a carga da superfície do carvão. Os valores do ponto de carga zero dos materiais analisados encontram-se dentro dos valores esperados, ou seja, são todos básicos e podem ser observados na tabela 11.

As amostras de água, provenientes do processo de decantação, utilizadas neste trabalho apresentam um valor de pH tendencialmente próximo do neutro e desta forma inferior ao valor de PCZ dos materiais, indicando que a carga de superfície destes é predominantemente positiva, dado importante para a adsorção dos contaminantes contemplados neste estudo, que são aniões.

4.1.2- DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X é utilizada para estimar as dimensões da estrutura microcristalina dos materiais e para identificar possíveis impurezas cristalinas, derivadas da natureza mineral dos precursores.

A figura 33 (a,b,c e d) ilustra os difratogramas obtidos para as amostras pulverizadas dos materiais CECA e Norit.

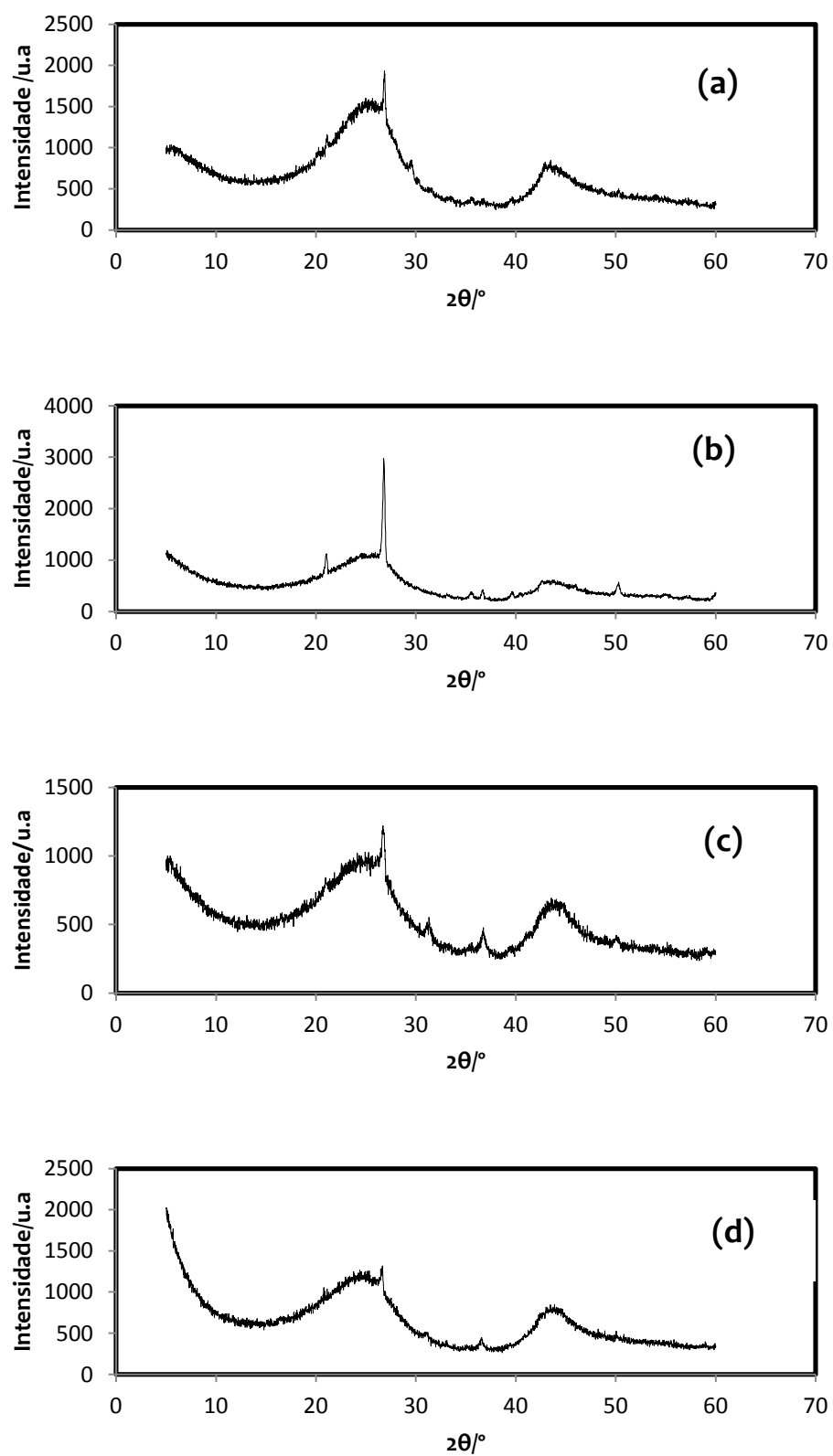


Fig. 33 – Difrátogramas de raios X das amostras de carvões ativados CECA (a) 1240W e Norit (b) 830WL, (c) 1240, e (d) 1240P.

Os difratogramas das amostras analisadas apresentam duas bandas características deste tipo de materiais. A primeira, posicionada a valores de 2θ próximo de 25° correspondente aos planos (002), e a segunda, a valores de 2θ próximos dos 44° resultante da sobreposição de duas bandas resultantes dos planos (100) e (101).

Posteriormente, e de forma a determinar os parâmetros da estrutura microcristalina, os difratogramas foram tratados recorrendo ao *software* EVA, e foi assim possível estimar os valores para a largura a meia altura e o ângulo 2θ correspondente a cada banda. Com os dados obtidos e recorrendo à aplicação da lei de Bragg e da lei de Debye-Scherrer, enunciadas na parte inicial deste trabalho, foi possível calcular o espaçamento interplanar $d_{(002)}$, a altura L_c e a largura L_a das microcristalites. Foi ainda calculado o número médio N_p de folhas aromáticas por camada ou microcristalite, conforme indicado na tabela 12.

Na figura 33 (a, b, c e d) referente às representações dos difractogramas, é possível verificar a existência de um pico de maior intensidade a ângulos 2θ próximo dos 27° , tratando-se este de uma impureza inorgânica e cristalina na amostra.

De forma a tentar identificar a substância em questão recorreu-se à base de dados do *software* EVA e aos ficheiros PDF (*Powder Diffraction File*) que contêm difratogramas padrão para grande parte das substâncias cristalinas puras. Da análise efetuada não foi possível identificar inequivocamente qual a impureza em questão. No entanto, estas eventuais impurezas aparentam ser constituídas por Si para além de outros elementos, tais como Ca, Al, Mg e Na.

Convém também notar que os carvões com teores mais elevados de cinzas apresentam também nos difractogramas um nível mais elevado de impurezas cristalinas, tal como seria de esperar.

Tabela 12 – Caracterização microcristalina das amostras

AMOSTRA	$d_{(002)}$ (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)	N_p
GAC CECA 1240W	0,351	2,470	10,961	7,0
GAC NORIT 830WL	0,359	1,371	5,132	3,8
GAC NORIT 1240	0,369	1,185	4,924	3,2
GAC NORIT 1240P	0,368	1,450	4,848	3,9

4.1.3- ADSORÇÃO DE AZOTO A 77K

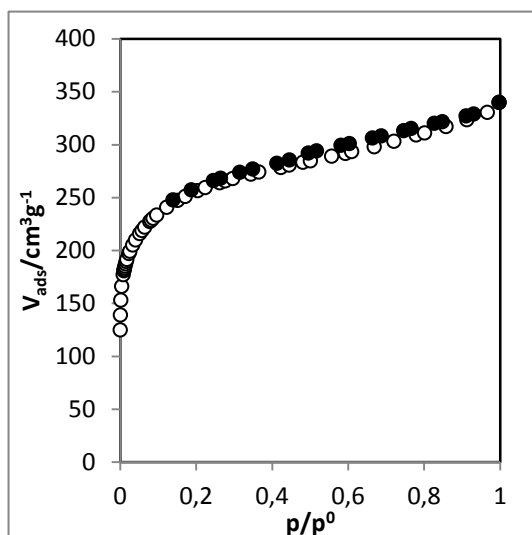
4.1.3.1- ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO EM FASE GASOSA

Para uma melhor compreensão da estrutura porosa dos materiais utilizados procedeu-se à caracterização dos mesmos por adsorção de azoto a 77K. A simbologia gráfica adotada na representação das isotérmicas faz corresponder os símbolos abertos ao processo de adsorção e os símbolos fechados ao processo de desadsorção.

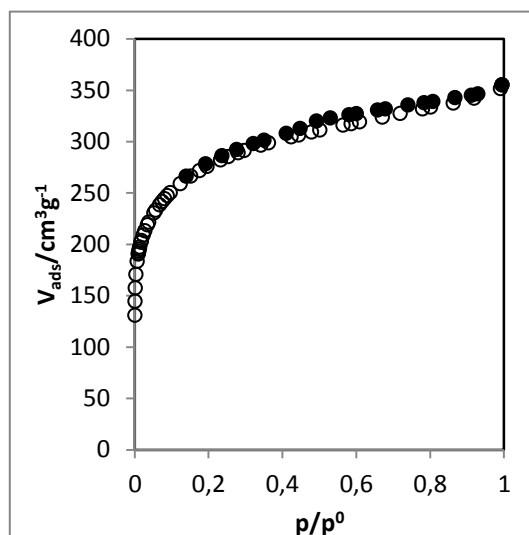
Como pode ser observado na figura 35, todos os materiais apresentam isotérmicas do tipo I, nomeadamente do tipo Ib. De acordo com a classificação da IUPAC, estas são indicativas de sólidos microporosos com uma elevada afinidade com o adsorvivo e com reduzida área superficial externa aos microporos [52]. Observa-se também um pequeno ciclo de histerese do tipo H4 caracterizado por dois ramos da isotérmica com tendência horizontal e paralelos para uma extensa gama de valores de abcissa indicativos da presença de alguma mesoporosidade ou de microporos secundários mais largos [27].

O declive inicial das isotérmicas é indicativo da presença de materiais microporos e é possível verificar que o preenchimento dos microporos ocorre a pressões relativas p/p^0 baixas. No entanto é possível verificar que os ramos das isotérmicas das amostras GAC CECA 1240W e GAC NORIT 830WL tendem horizontalmente para um patamar a pressões relativas p/p^0 mais altas, ao passo que para os ramos das amostras GAC NORIT 1240 e GAC NORIT 1240P existe um aumento da inclinação do patamar a pressões mais elevadas, indicando um aumento da gama de distribuição porosa e subsequente acréscimo da largura dos poros do último par de amostras face às restantes.

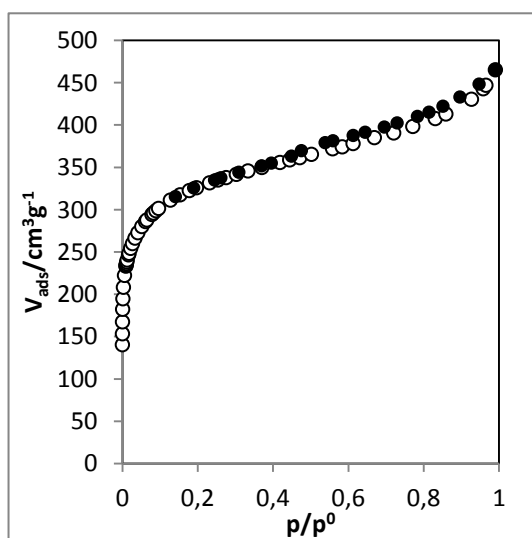
A análise das figuras seguintes permite ainda constatar que a quantidade total de azoto adsorvida é ligeiramente superior nas amostras GAC NORIT 1240 e GAC NORIT 1240P, o que indica um volume poroso superior.



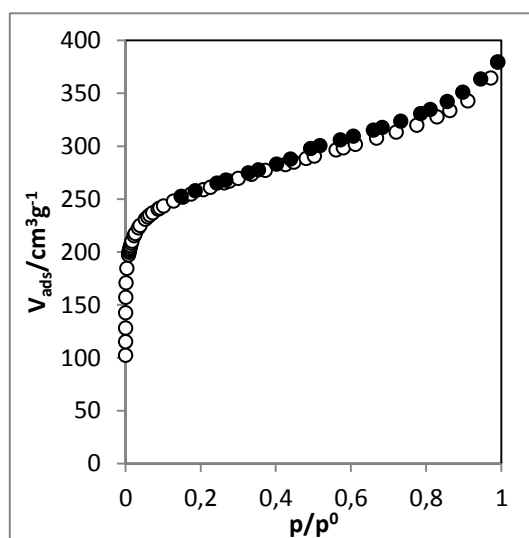
a) GAC CECA 1240W



b) GAC NORIT 830WL



c) GAC NORIT 1240



d) GAC NORIT 1240P

Fig. 35 - Representação das isotérmicas de adsorção a 77K das amostras CECA e Norit.

4.1.3.2- DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TEXTURAIS

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77K foram igualmente analisadas recorrendo aos métodos BET, α_s e DR, cujas representações gráficas encontram-se apresentadas nas figuras 36-38.

A representação BET foi obtida a partir do traçado gráfico $(p/p^\circ)/(n_{\text{ads}}(1-p/p^\circ))$ em função de p/p° , assumindo-se que a área efetiva de uma molécula de azoto na monocamada é de $0,162 \text{ nm}^2$.

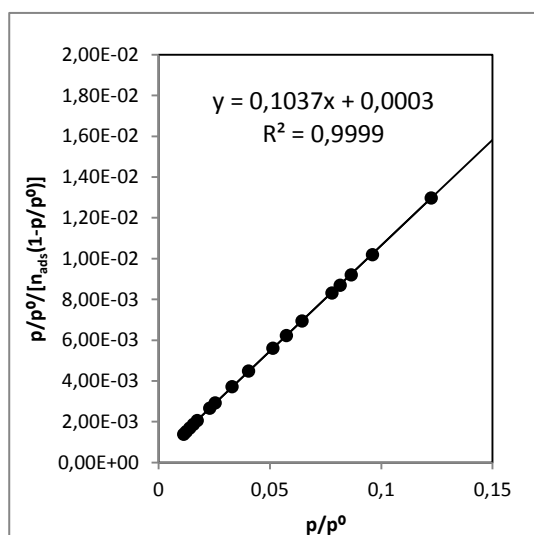
Através deste método, é determinada a melhor reta numa gama de pressões relativas p/p° baixas, uma vez que para pressões mais elevadas a representação deixa de assumir valores lineares. A partir da equação inerente ao método BET, descrita anteriormente neste trabalho, foi possível calcular a área superficial aparente, A_{BET} [27], dados apresentados na tabela 13.

Para se obterem as representações α_s é necessária a utilização de uma isotérmica padrão de adsorção de azoto a 77K, obtida num material de referência não poroso e quimicamente semelhante à amostra em estudo [27]. No caso concreto utilizou-se uma curva padrão de referência para carvões ativados anteriormente publicada por Carrott e colaboradores [113].

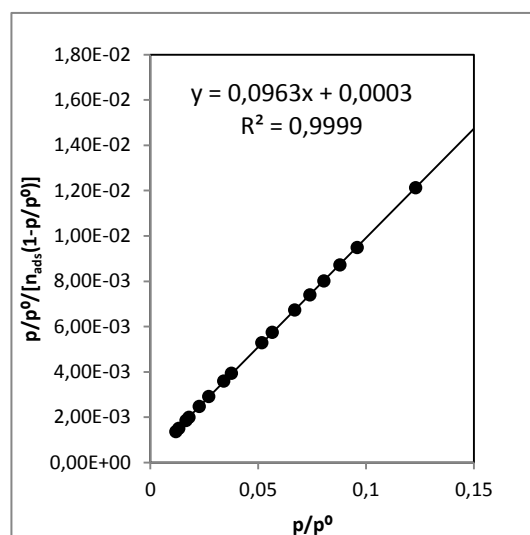
Este método permite determinar a área superficial externa e também o volume microporoso. Também para este caso é necessário determinar a gama de valores onde a representação gráfica é linear e estável.

Da região linear da representação α_s é possível obter-se a partir do seu declive a área externa, enquanto a sua ordenada na origem possibilita determinar o volume microporoso total.

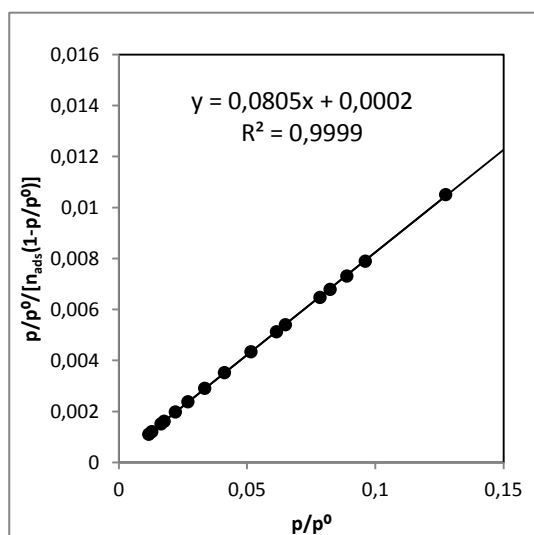
A aplicação do método DR permite determinar o volume microporos nos vários materiais. Depois de ser traçada a melhor reta, numa gama onde a representação gráfica DR é linear, é possível determinar-se o valor do volume microporoso através do valor da ordenada na origem. A partir do declive da reta é possível obter-se o valor de E_0 , ou seja, o valor de energia característico do adsorvente [27, 100, 114].



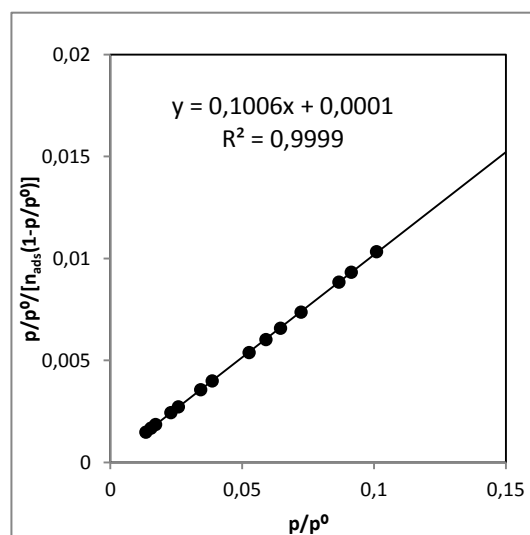
a) GAC CECA 1240W



b) GAC NORIT 830WL

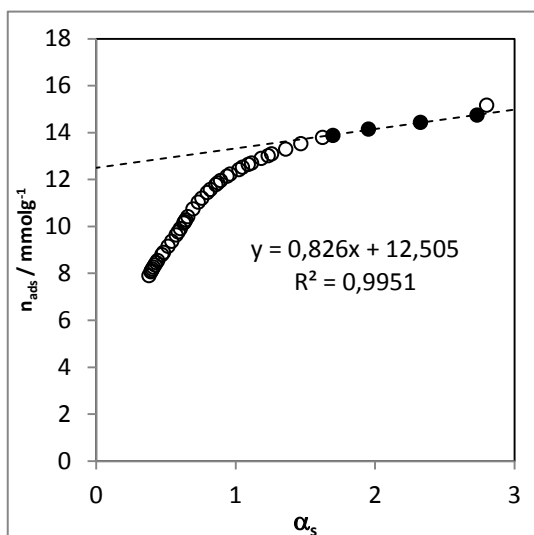


c) GAC NORIT 1240

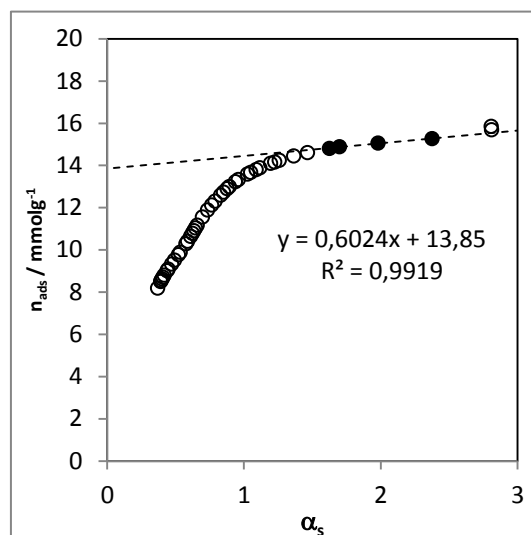


d) GAC NORIT 1240P

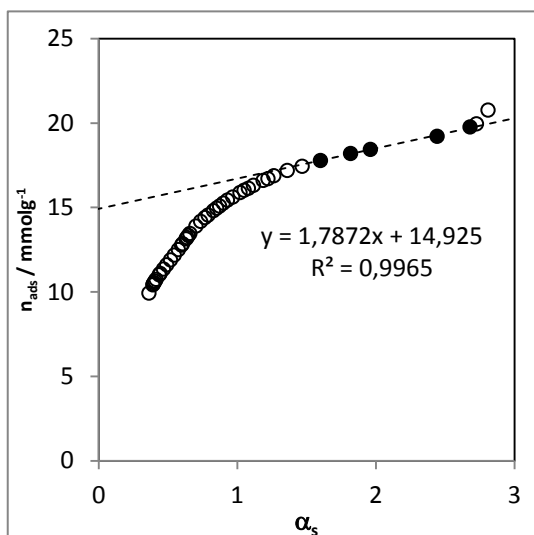
Fig. 36 - Representação BET das amostras CECA e Norit.



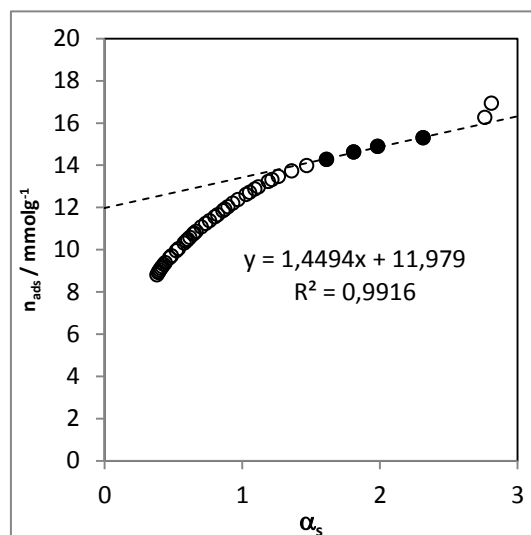
a) GAC CECA 1240W



b) GAC NORIT 830WL

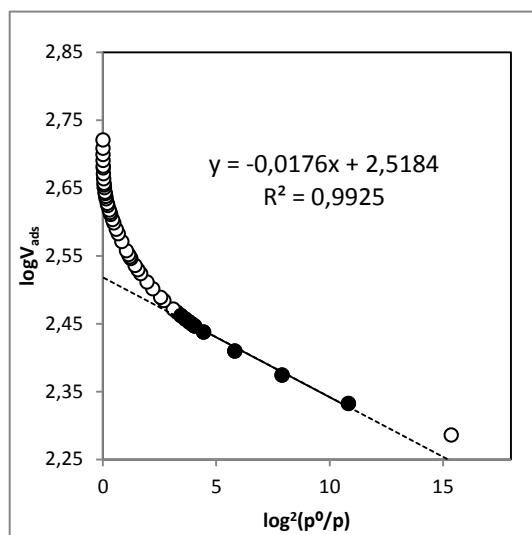


c) GAC NORIT 1240

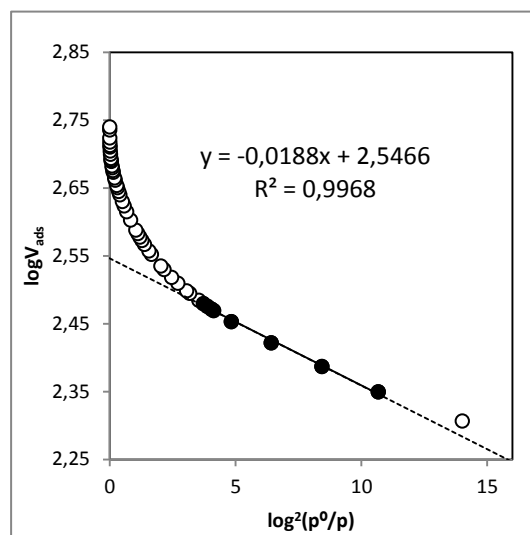


d) GAC NORIT 1240P

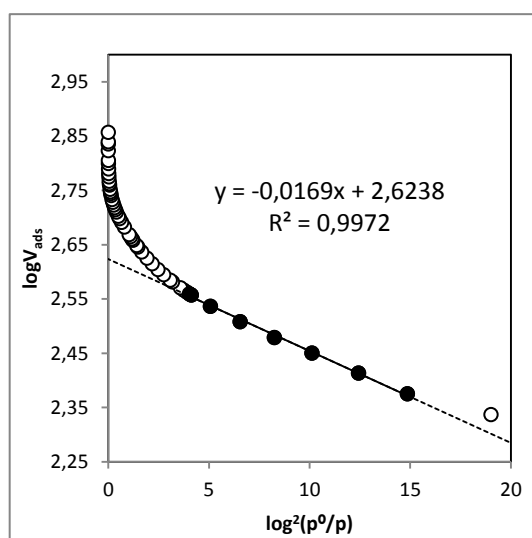
Fig. 37 - Representação α_s das amostras CECA e Norit.



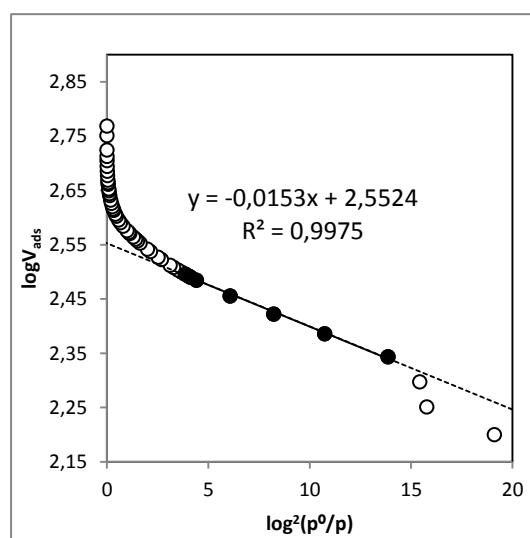
a) GAC CECA 1240W



b) GAC NORIT 830WL



c) GAC NORIT 1240



d) GAC NORIT 1240P

Fig. 38 - Representação DR das amostras CECA e Norit.

A análise dos dados constantes na tabela 13 relativamente à área BET permite verificar que os materiais em análise apresentam valores entre 938 e 1209 m²/g. O valor de área BET mais reduzido, foi obtido para o carvão GAC CECA 1240W. Quanto aos materiais GAC Norit 830WL e GAC Norit 1240P, estes possuem valores de área de 1010 e 969 m²/g respetivamente. Finalmente, a amostra GAC Norit 1240 apresentou o valor mais elevado de área, 1209 m²/g.

Os valores de área BET obtidos experimentalmente foram ainda comparados com os valores expressos nos folhetos técnicos dos fabricantes e em literatura científica [83, 114-117], tendo sido

possível verificar que os valores de área variam ligeiramente face ao valor encontrado na bibliografia.

De notar que, em amostras microporosas, a área superficial determinada pelo método BET pode não ter um verdadeiro significado físico. Isto resulta do facto da adsorção neste tipo de materiais não se efetuar por sobreposição de camadas (formação de mono-multicamada), mas antes por preenchimento da microporosidade (processo de preenchimento primário de microporos e ou adsorção em monocamada + processo cooperativo). Assim, neste contexto a área superficial determinada pelo método BET (S_{BET}) deverá ser apenas encarada como uma área superficial aparente.

Analisando os resultados obtidos através da análise das isotérmicas pelos métodos relativamente ao volume microporoso para cada material por ambos os métodos α_s e Dubinin-Radushkevick (DR), verifica-se que estes apresentam valores dentro da mesma ordem de grandeza embora com uma ligeira diferença entre eles. A diferença de valores registada no volume poroso para a mesma amostra pelos dois métodos pode ser explicada devido aos próprios pressupostos dos métodos assim como através da informação que é possível retirar de cada um deles.

O método DR deve ser aplicado na zona de pressões relativas baixas, onde ocorre o preenchimento dos microporos primários, sendo necessário um cuidado extra na selecção da gama linear. Este método aplica-se de uma forma mais eficaz a um sistema em que só existem microporos primários e onde a gama linear, normalmente, se estende até, valores p/p^0 de até $\sim 0,05$. Nos sistemas onde o processo de preenchimento de microporos secundários também existe esta linearidade só é possível até valores menores de pressão relativa, em regra aproximadamente 0,01 ou 0,005. É também preciso notar que outros fenómenos de adsorção, para além do preenchimento dos microporos primários, podem ocorrer na gama de baixas pressões relativas, tais como adsorção na superfície externa e em poros mais largos.

Para os materiais em estudo verifica-se na representação α_s a existência de duas zonas lineares. A zona linear a valores mais baixos de α_s é indicativa da presença de microporos mais largos, normalmente microporos secundários e algum tipo de mesoporosidade.

A zona linear registada a valores de α_s mais elevados permite determinar o volume poroso total e o valor da área externa obtidos respectivamente pela extrapolação da gama linear até ao eixo das ordenadas e pelo valor do declive desta zona.

Os volumes microporosos determinados pelos métodos α_s e DR são semelhantes se os materiais em estudo apresentarem essencialmente microporos primários. Quando na

representação DR, a gama de linearidade é muito limitada ou a representação α_s , apresenta duas gamas lineares, regra geral, o volume obtido pelo método DR é menor que pelo método α_s [118, 119].

Para o caso dos carvões estudados é possível verificar que o volume microporoso estimado pelo método DR apresenta um valor máximo para a amostra GAC Norit 1240 com 0,421 cm³/g, seguindo-se as amostras GAC Norit 1240P e GAC Norit 830WL com volumes semelhantes, 0,357 e 0,351 cm³/g respetivamente, e finalmente a amostra GAC CECA 1240W com o menor volume, 0,330 cm³/g.

O método α_s revelou ainda que a amostra com maior volume poroso total é a amostra GAC Norit 1240 com 0,517 cm³/g, seguindo-se a amostra Norit 830WL com 0,480 cm³/g, por último as amostras GAC Norit 1240P e GAC CECA 1240W apresentaram os resultados com menor volume, 0,415 e 0,433 respetivamente.

Tabela 13 -
Parâmetros estruturais
calculados a partir da
análise das isotérmicas
de adsorção de azoto a
77K para as amostras de
carvão activado
granular.

	BET			
	p/p ⁰ Gama Linear	S _{BET} (m ² /g)	p/p ⁰ Gama Linear	(cr
A	0,011- 0,122	938	0,801- 0,966	0,
GAC Norit 830WL	0,012- 0,123	1010	0,779- 0,918	0,
GAC Norit 1240	0,012- 0,127	1209	0,771- 0,958	0,
GAC Norit 1240P	0,013- 0,110	969	0,775- 0,910	0,

4.2 -ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM FASE LIQUIDA

4.2.1- CINÉTICA DE ADSORÇÃO

No processo de adsorção em fase líquida, um dos fatores principais é o tempo necessário para obtermos o equilíbrio de adsorção de íões clorito/clorato e bromato nas amostras de carvão em estudo. Assim, procedeu-se ao estudo cinético que consiste em manter as condições de temperatura, concentração de adsorvivo, volume de solução contendo o adsorvivo e massa de adsorvente, e variar apenas o tempo de adsorção. Deste modo, obtém-se uma curva da quantidade adsorvida (n_{ads}) em função do tempo de adsorção.

As concentrações das soluções foram medidas em diferentes intervalos de tempo de 15 minutos até perfazer 24 horas de tempo de contacto com os materiais, com exceção do caso das cinéticas de adsorção de íões bromato nas amostras Norit1240 e Norit830W. Nestes casos e a fim de reduzir o número de ensaios, considerou-se como tempo de equilíbrio o valor de tempo obtido pelas restantes amostras. Ao fim de 180 minutos atinge-se o equilíbrio de adsorção de todas as espécies nos respetivos materiais.

O valor de quantidade adsorvida em equilíbrio obtido experimentalmente ($q_{e \text{ exp}}$) foi estimado pelo valor mais elevado de quantidade adsorvida no patamar da representação cinética.

O estudo da ordem reacional da adsorção de íões clorito, clorato e bromato nas amostras de carvão ativado foi realizado aplicando os dados obtidos experimentalmente às equações cinéticas de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, quer na sua forma linear quer na forma não linear [28].

Na tabela 14 apresenta-se o resumo dos parâmetros obtidos segundo os modelos considerados.

Tab
Parâmetros
adsorção de
clorato e bromato
amostras
ativa

IÃO	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO mg/L	MP
ClO_2^-	800	No
		Nor
		Noi
		CEC
ClO_3^-	0,8	No
		Nor
		Noi
		CEC
BrO_3^-	0,05	Nor
		Nor
		Nor
		CEC

*Parâmetros não obtidos por falta de dados suficientes para aplicar os modelos.

q_e exp = quantidade adsorvida no equilíbrio obtida experimentalmente; q_e $teórico$ = quantidade adsorvida no equilíbrio obtida pelo modelo de pseudo cinética de primeira ordem/pseudo cinética de segunda ordem; K_1 e K_2 constantes de cinética de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem; R^2 = coeficiente de determinação.

Ao analisar os valores dos parâmetros expressos na tabela 14 podemos perceber que de uma forma geral o método não linear se adapta melhor aos resultados experimentais, quer para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem quer para o de pseudo-segunda ordem. Adicionalmente, através da utilização dos métodos não lineares é possível a representação conjunta dos dois modelos cinéticos num mesmo gráfico, e compará-los visualmente com os valores obtidos experimentalmente, o que permite de uma forma mais simplificada aferir sobre qual o melhor ajuste cinético. A representação gráfica deste ajuste é mostrada nas figuras 39 a 50.

Os modelos cinéticos estudados na adsorção de iões clorito para as diferentes amostras de carvão ativado apresentam valores elevados de coeficiente de determinação (R^2). Este coeficiente é uma medida de qualidade do modelo em relação à sua aptidão para estimar corretamente os valores da variável resposta. Desta forma, e uma vez que os valores de R^2 se situam acima de 0,99 para a maioria dos materiais, o parâmetro R^2 indica que usando o modelo proposto mais de 99% da variância da variável quantidade adsorvida (q_t) é explicada pela variância da variável tempo (t). Os valores de quantidade adsorvida em equilíbrio, obtidos teoricamente (q_e teórico) pelo modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem, apresentam valores na gama dos 39,45-42,95 mg de ião adsorvido por grama de carvão ativado, estando estes mais próximos dos valores obtidos experimentalmente, 40 mg/g, indicando que seja este o modelo mais adequado na cinética de adsorção de iões clorito para as diferentes amostras de carvão.

Relativamente à cinética de adsorção de iões clorato, podemos considerar que o método linear do modelo cinético de pseudo-primeira ordem não é aplicável, tendo sido obtidos valores de coeficiente de determinação mais fracos, entre os 0,8360 e 0,9240. Os valores de quantidade adsorvida no equilíbrio obtidos teoricamente situam-se na gama 0,0142-0,0153 mg/g, muito abaixo dos obtidos experimentalmente, 0,036-0,04 mg/g. Por sua vez, o método não linear do modelo cinético de pseudo-primeira ordem origina valores de quantidade adsorvida teoricamente na gama de 0,0340-0,0400, ou seja, valores mais próximos dos obtidos experimentalmente. Ainda assim, o coeficiente de determinação do modelo para os vários materiais está situado na gama 0,9970-0,9990, valores abaixo dos obtidos para o coeficiente de determinação do método não linear do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, onde todos valores de R^2 se situam perto de 0,9999. Assim sendo, o modelo que traduz a melhor relação com os resultados experimentais é o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, cuja aplicação de acordo com os métodos lineares e não lineares produz resultados praticamente iguais.

Para a cinética de adsorção de íões bromato, quer o método linear quer o não linear do modelo cinético de pseudo-primeira ordem não são aplicáveis, obtendo-se valores de coeficiente de determinação bastante baixos, na gama 0,4350-0,7410 para o método linear e 0,9740-0,9890 de para o método não linear. A fraca relação do modelo cinético de primeira ordem é reforçada pelo valor de quantidade adsorvida no equilíbrio, determinado teoricamente pelos dois métodos onde se obtiveram valores entre 0,0008 e 0,001 mg/g, para o método não linear, e 0,002 mg/g para o método linear, sempre aquém dos valores obtidos experimentalmente (0,0020-0,0025 mg/g). Desta forma, é uma vez mais o modelo cinético de pseudo-segunda ordem aquele que melhor se ajusta aos dados experimentais, quer para o não linear são muito elevados (em ambos os casos com valor de R^2 superior a 0,99). Tal facto pode ser verificado através dos valores de quantidade adsorvida no equilíbrio, obtidos teoricamente pelo método linear (0,0021-0,0026 mg/g) e não linear (0,0020-0,0025 mg/g), praticamente coincidentes com os valores obtidos de forma experimental (0,0020-0,0025 mg/g). Para o caso das amostras Norit830W e Norit1240, os parâmetros não puderam ser obtidos por falta de dados que permitissem aplicar os modelos. No entanto, será expectável que o processo cinético seja, também nestes casos, explicado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Seguidamente é possível verificar nas figuras 39-50 as representações gráficas dos modelos cinéticos discutidos e a sua adequação com os valores experimentais.

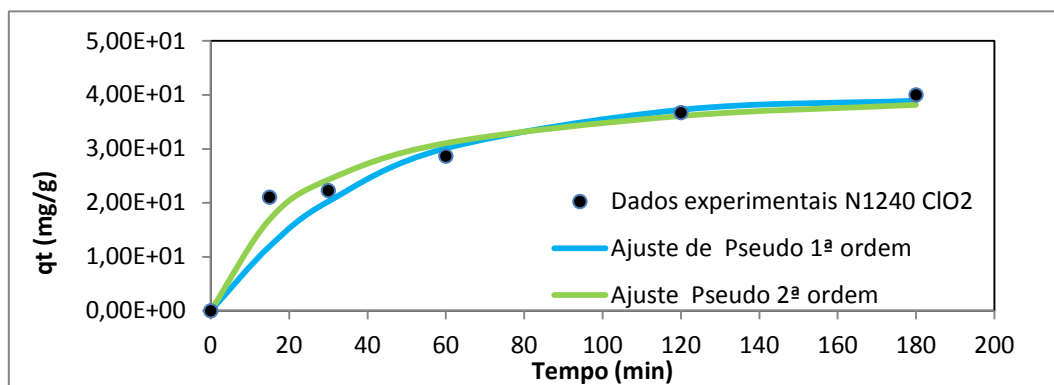


Fig. 39 - Cinética de adsorção de lões clorito na amostra Norit1240.

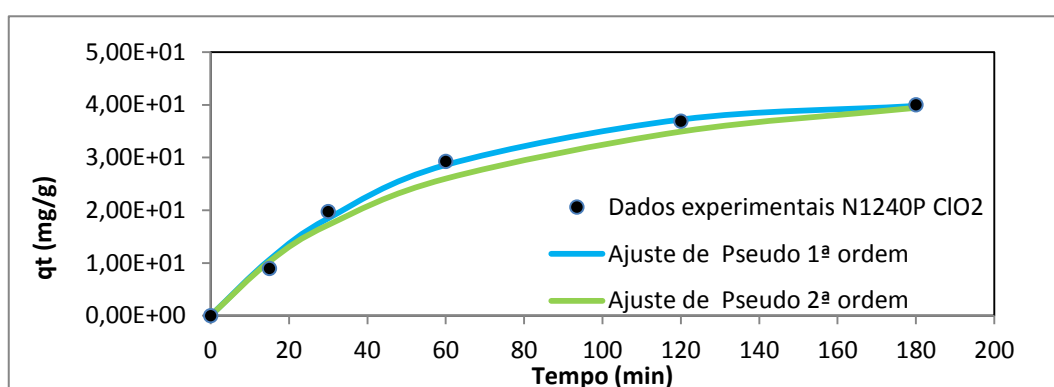


Fig. 40 - Cinética De Adsorção de lões clorito na amostra Norit1240p.

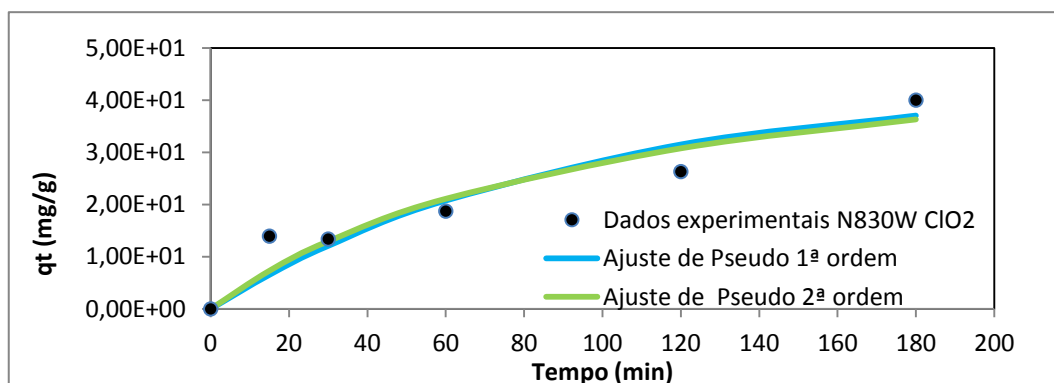


Fig. 41 - Cinética de adsorção de lões clorito na amostra Norit830w.

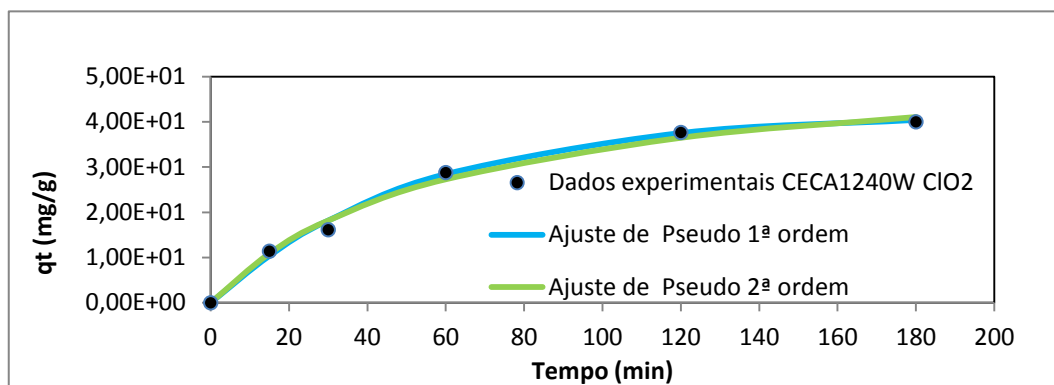


Fig. 42 - Cinética de adsorção de lões clorito na amostra Ceca1240w.

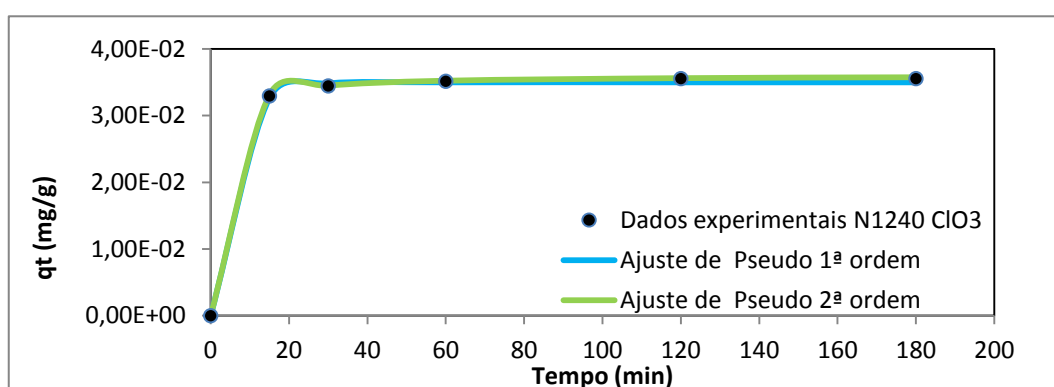


Fig. 43 - Cinética de adsorção de lões clorato na amostra Norit1240.

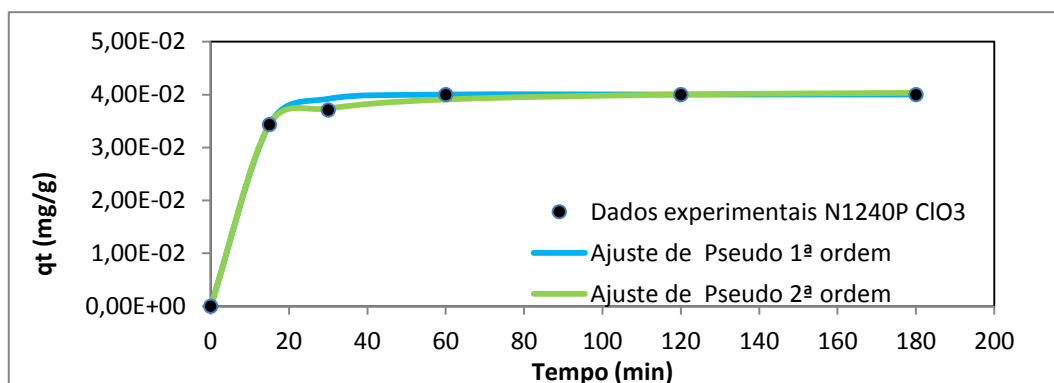


Fig. 44 - Cinética de adsorção de lões clorato na amostra Norit1240p.

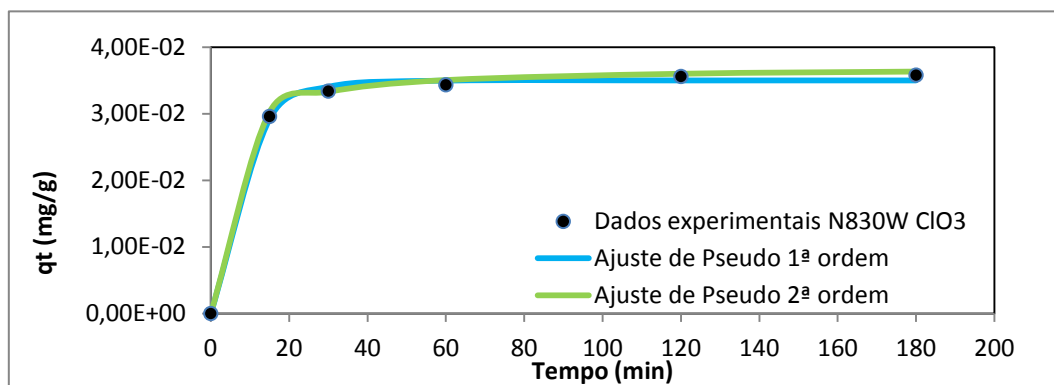


Fig. 45 - Cinética de adsorção de íons clorato na amostra Norit830W.

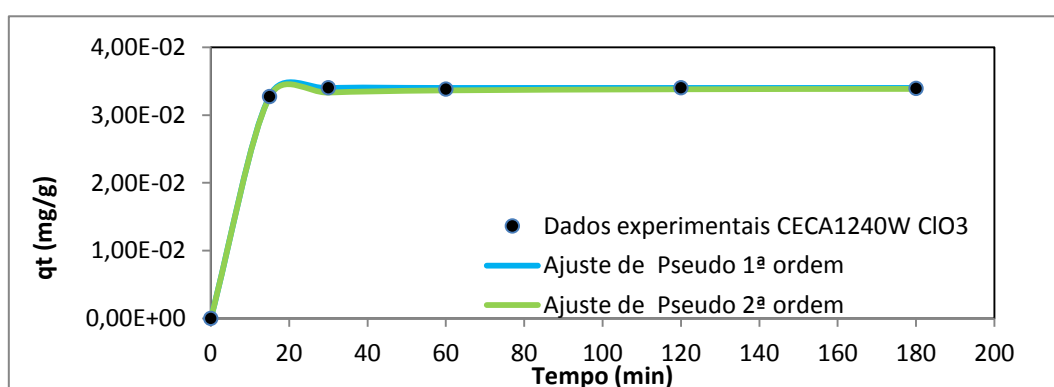


Fig. 46 - Cinética de adsorção de íons clorato na amostra CECA1240W.

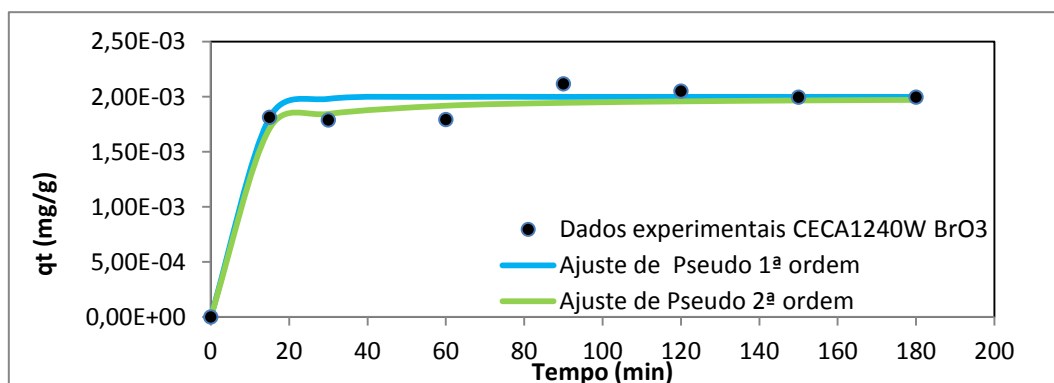


Fig. 47 - Cinética de adsorção de íons bromato na amostra CECA1240W.

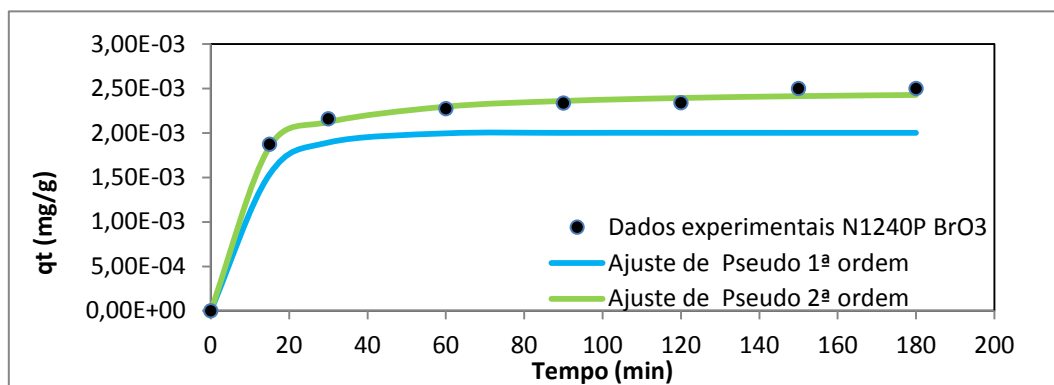


Fig. 48 - Cinética de adsorção de íões bromato na amostra Norit1240P.

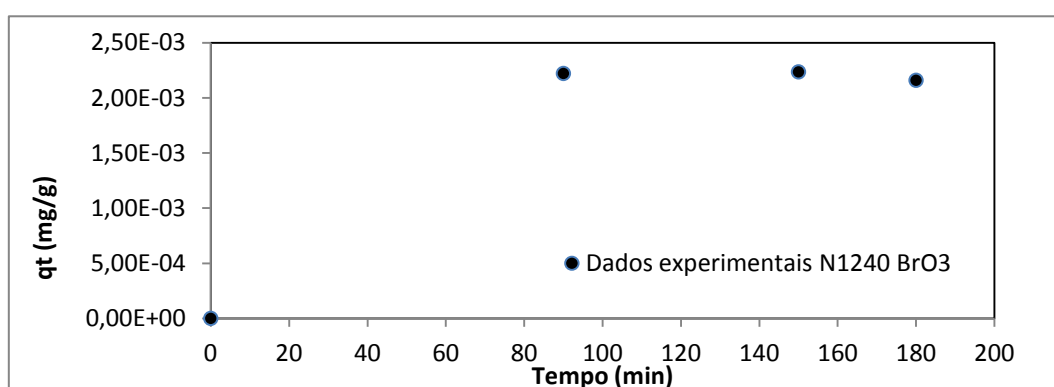


Fig. 49 - Cinética de adsorção de íões bromato na amostra Norit1240.

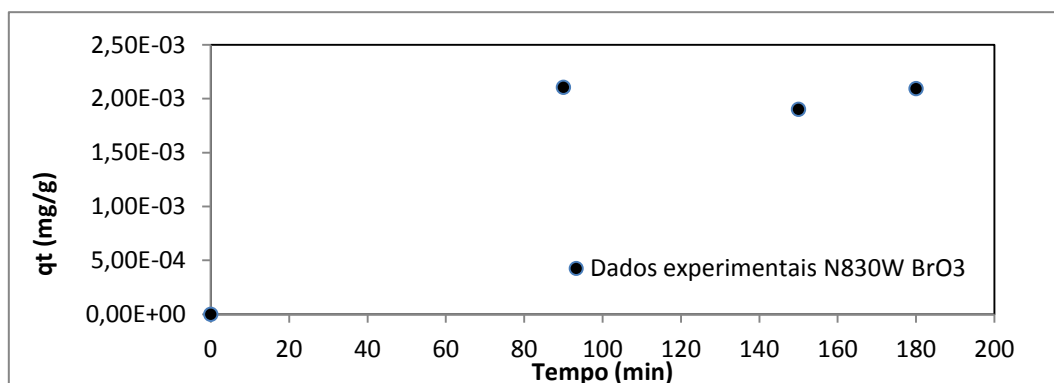


Fig. 50 - Cinética de adsorção de íões bromato na amostra Norit830W.

4.2.2- ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO

Através destes ensaios pretendeu-se não só selecionar o carvão mais adequado para a remoção dos subprodutos de desinfecção (iões bromato e clorito/clorato) gerados por cada um dos diferentes processos de pré-oxidação (por ozono ou por dióxido de cloro), mas também aferir sobre a quantidade máxima de subprodutos de oxidação adsorvidos por unidade de massa de adsorvente.

Importa ainda referir que estes ensaios constituíram estudos exploratórios, uma vez que não existia anteriormente qualquer informação na bibliografia sobre a capacidade de adsorção destes subprodutos pelos materiais adsorventes em questão.

Os ensaios iniciais para inferir sobre o processo de adsorção de iões nas amostras de carvão ativado Norit830w, Norit1240, Norit1240P e CECA1240W realizaram-se utilizando gamas de concentrações compreendidas entre os 500 e 2×10^7 µg/L e na gama 500-2000 µg/L para os iões clorito e clorato respetivamente (tabela 15).

No que respeita aos ensaios, a informação reunida para o processo de adsorção de iões clorito nos materiais foi incompleta, uma vez que não foi possível atingir o patamar de adsorção na maioria das amostras. Acresce ainda o facto de os resultados para a amostra Norit1240 terem sido bastante distintos dos outros materiais, necessitando ser repetidos para poderem ser efetivamente confirmados. Ainda assim, os ensaios em questão revelaram que o processo de adsorção de iões clorato e clorito era mais eficiente em dois dos materiais, o carvão Norit1240P e o Carvão CECA1240W.

Desta forma, e segundo uma lógica de otimização de recursos e equipamentos a utilizar, e face à impossibilidade de repetição dos ensaios para a amostra GAC Norit1240 em tempo útil, decidiu-se cessar os ensaios para esta amostra e para a amostra GAC Norit830W, e prosseguir apenas com os ensaios para os materiais adsorventes Norit1240P e CECA1240W, por estes apresentarem maior potencial mais relevante para a adsorção dos contaminantes em questão.

O estudo foi ainda complementado para as amostras restantes utilizando soluções com concentrações mais elevadas para ambas espécies a remover, de forma a tentar atingir-se o patamar, e consequentemente determinar-se a quantidade máxima adsorvida de cada espécie nos materiais de carbono selecionados.

Tabela 15 - Dados experimentais iniciais obtidos para as isotérmicas de adsorção de íões clorito e clorato nos carvões ativados.

MATERIAL	IÃO CLORITO			IÃO CLORATO		
	[ClO ₂ ⁻] INICIAL µg/L	[ClO ₂ ⁻] FINAL µg/L	REMOÇÃO %	[ClO ₃ ⁻] INICIAL µg/L	[ClO ₃ ⁻] FINAL µg/L	REMOÇÃO %
GAC NORIT 830WL	500	< l.d	100	500	< l.d	100
	700	< l.d	100	700	52	93
	1000	< l.d	100	1000	91	91
	1000000	160144	84	1250	119	90
	1500000	160995	89	1500	139	91
	2000000	324266	84	2000	224	89
GAC NORIT 1240	500	< l.d	100	500	< l.d	100
	700	< l.d	100	700	64	91
	1000	< l.d	100	1000	90	91
	1000000	< l.d	100	1250	121	90
	1500000	< l.d	100	1500	88	94
	2000000	14820	99	2000	169	92
GAC NORIT 1240P	500	< l.d	100	500	< l.d	100
	700	< l.d	100	700	< l.d	100
	1000	< l.d	100	1000	< l.d	100
	1000000	9032	99	1250	< l.d	100
	1500000	10384	99	1500	58	96
	2000000	41267	98	2000	83	96
	4000000	185392	95	5000	396	92
	6000000	491204	92	10000	848	92
GAC CECA 1240W	500	< l.d	100	500	< l.d	100
	700	< l.d	100	700	< l.d	100
	1000	< l.d	100	1000	57	94
	1000000	12840	99	1250	64	95
	1500000	41237	97	1500	81	95
	2000000	95245	95	2000	121	94
	4000000	753060	81	5000	159	97
	6000000	1598944	73	10000	882	91

De registar que: por limitação de tempo, recursos económicos e de utilização de equipamento os ensaios foram insuficientes para se atingir o patamar nas isotérmicas, e assim determinar a quantidade máxima de íões adsorvidos pelos materiais com maior rigor. Desta forma, esta questão teve uma abordagem diferente, como a seguir se explica.

Com o objetivo de tentar obter mais informação destas isotérmicas, e apesar de cada isotérmica apresentar poucos pontos, os dados experimentais foram ajustados segundo os modelos empíricos Langmuir e Freundlich, usando as equações nas suas formas não lineares. Este tipo de ajustes são frequentemente utilizados para compreender o comportamento de isotérmicas de adsorção em fase líquida para materiais de carbono, nomeadamente para carvões ativados. No entanto, devido à falta de dados experimentais, os valores obtidos pelos modelos (tabela 16) são meramente apresentados a título indicativo, por terem menor consistência científica. Regista-se novamente a necessidade de os ensaios terem de ser complementados com informação adicional para concentrações superiores em iões clorito e clorato, com o propósito de se obterem estimativas mais fidedignas para os mesmos [28].

Assim, e ainda que se trate de um valor estimativo, convencionou-se usar como a quantidade máxima adsorvida pelos materiais o valor do último ensaio das isotérmicas de adsorção obtidas pelos dados experimentais (tabela 17).

Para o caso da amostra de carvão ativado granular Norit1240P, e com base nos valores determinados pelo último ensaio correspondente ao tratamento de uma solução real de água com concentração em ião clorito de 6000 mg/L e em ião clorato de 10 mg/L, verificou-se que cada grama deste carvão removeriam cerca de 275 mg de iões clorito e 0,4576 mg de iões clorato com uma taxa de eficiência de remoção na ordem dos 92% para ambas as espécies.

No caso da amostra de carvão granular CECA1240W os resultados foram inferiores aos obtidos para o carvão Norit1240P. Determinou-se desta forma que cada grama do carvão CECA removeria cerca de 220,0528 mg e 0,4559 mg de iões clorito e clorato respetivamente, com uma taxa de eficiência na ordem dos 73% para os iões clorito e 91% para os iões clorato.

MODELO DE LANGMUIR NÃO LINEAR			
mg/g)	q_m (mg/g)	b	R^2
Parâmetro	-	-	-
modelo	-	-	-
de Freundlich	$2,94 \times 10^{+02}$	$1,50 \times 10^{-02}$	0,928
amostra	$1,78 \times 10^{+02}$	$3,00 \times 10^{-03}$	0,653
iões de	$2,07 \times 10^{+02}$	$1,10 \times 10^{-02}$	0,906
	$7,21 \times 10^{-01}$	$7,84 \times 10^{-01}$	0,949
	$1,34 \times 10^{+00}$	$5,94 \times 10^{-01}$	0,973
	$2,21 \times 10^{-01}$	$2,97 \times 10^{+00}$	0,992
	$1,08 \times 10^{+00}$	$8,27 \times 10^{-01}$	0,954

*Por
os sufici
foi po
determ
parâmetr
modelos de
a Freundli
amostr
amostr

Isotérmicas de Adsorção de iões clorito/clorato					
M A T E R I A L	C O N C E N T R A Ç Ã O D E E N S A I O [ClO ₂ ⁻] - [ClO ₃ ⁻] (mg/L)	T A X A D E R E M O Ç Ã O D E I Ã O [ClO ₂ ⁻] (%)	Q U A N T I D A D E A D S O R V I D A E M I Ã O [ClO ₂ ⁻] (mg/g)	T A X A D E R E M O Ç Ã O D E I Ã O [ClO ₃ ⁻] (%)	Q U A N T I D A D E A D S O R V I D A E M I Ã O [ClO ₃ ⁻] (mg/g)
N o r i t 1 2 4 0	2000 - 2	99	$9,93 \times 10^{+0}_1$	92	$9,15 \times 10^{-02}$
N o r i t 1 2 4 0 P	2000 - 2	98	$9,79 \times 10^{+0}_1$	96	$9,58 \times 10^{-02}$
	6000 - 10	92	$2,75 \times 10^{+0}_2$	92	$4,58 \times 10^{-01}$
N o r i t 8 3 0 W	2000 - 2	84	$8,38 \times 10^{+0}_1$	89	$8,88 \times 10^{-02}$
C E C A	2000 - 2	95	$9,52 \times 10^{+0}_1$	94	$9,39 \times 10^{-02}$

Relativamente aos ensaios para avaliar o processo de adsorção de iões bromato nas amostras de carvão ativado Norit830W, Norit1240, Norit1240P e CECA1240W, estes foram realizados de forma análoga à referida anteriormente para os iões clorito e clorato.

Os estudos foram realizados utilizando soluções com gamas iniciais de concentração compreendidas ente 10 e 120 µg/L em ião bromato. Após o estudo inicial verificou-se que existiam amostras de carvão mais eficientes na remoção de iões bromato. Assim, e devido às razões anteriormente mencionadas, decidiu-se continuar o estudo apenas para as duas amostras mais promissoras. Os materiais selecionados foram testados com novas soluções com gamas de concentração compreendidas entre os 500-1000 µg/L em ião bromato (tabela 18).

Os dados experimentais para estas amostras foram igualmente modelados segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich (tabela 19), mas tal como nos ensaios anteriores os valores obtidos pelos modelos não têm a consistência desejada e, apenas são apresentados a título indicativo.

À semelhança dos ensaios anteriores, foi efetuada uma estimativa da quantidade de iões removidos por grama de carvão ativado e a respetiva taxa de eficiência de remoção (tabela 20).

Para o caso da amostra de carvão ativado granular Norit1240P, e com base nos valores determinados pelo último ensaio correspondente ao tratamento de uma solução real de água com concentração em ião bromato de 1 mg/L, verificou-se que cada grama deste carvão removeria cerca de 0,0437 mg com uma taxa de eficiência na ordem dos 87%. A amostra de carvão granular CECA1240W apresentou resultados inferiores aos da amostra Norit1240P. Deste modo, determinou-se que cada grama do carvão CECA removeria cerca de 0,0425 mg em iões bromato com uma taxa de eficiência na ordem dos 85%.

Tabela 18 - Dados experimentais obtidos para os ensaios de isotérmicas de adsorção de íões bromato nos carvões ativados.

MARCA	IÕES BROMATO		
	[BrO ₃ ⁻] INICIAL µg/L	[BrO ₃ ⁻] FINAL µg/L	% REMOÇÃO
Norit 830WL	10	9	13
	20	6	68
	30	5	83
	40	7	82
	60	6	90
	120	10	92
Norit 1240	10	< l.d	100
	20	7	65
	30	11	65
	40	< l.d	100
	60	13	78
	120	27	77
Norit 1240P	10	< l.d	100
	20	< l.d	100
	30	< l.d	100
	40	< l.d	100
	60	< l.d	100
	120	6	95
	500	35	93
	1000	126	87
CECA 1240W	10	< l.d	100
	20	< l.d	100
	30	< l.d	100
	40	< l.d	100
	60	< l.d	100
	120	11	91
	500	73	85
	1000	149	85

Tabela 19 -

Parâmetros obtidos dos modelos de Langmuir e de Freundlich para as amostras testadas com bromato.

IÃO	TEMPO (min)	MATERIAL
BrO ₃ ⁻	180	Norit1240
		Norit1240P
		Norit830W
		CECA1240W

*Por falta de dados não foi possível determinar os parâmetros pelos modelos de Langmuir e Freundlich para a amostra.

Tabela 20 -

Quantidade adsorvida e respectiva taxa de remoção obtidas através das isotermicas de adsorção em fase líquida para os iões bromato.

MATERIAL	[BrO ₃ ⁻] (mg/L)	T
Norit1240	1,20X10 ⁻⁰¹	
Norit1240P	1,20X10 ⁻⁰¹	
	1	
Norit830W	1,20X10 ⁻⁰¹	
CECA1240W	1,20X10 ⁻⁰¹	
	1	

4.2.3- ENSAIOS EM COLUNA

Os ensaios anteriores, nomeadamente os estudos de cinética e isotérmicas de adsorção em fase líquida, foram essenciais para melhor compreender o comportamento dos carvões, e assim poder estimar-se a sua capacidade de adsorção. Seguidamente foi conduzido um novo estudo de modo a simular um dos passos de tratamento de águas para consumo humano, o processo de filtração rápida.

Um dos processos-chave neste ensaio foi a substituição do adsorvente, que geralmente é areia, por carvão ativado granular.

No ensaio em questão optou-se por testar apenas um carvão, uma vez que a partir dos ensaios anteriores fora determinado que um dos carvões apresentava desempenho superior, tanto na adsorção de iões clorito e clorato como na adsorção de iões bromato. Assim, o carvão granular Norit1240P foi testado em coluna em dois ensaios independentes com soluções elaboradas a partir de água proveniente do processo de decantação.

Nos ensaios procurou-se ainda simular as condições do processo real de tratamento existentes nas ETA's, e determinou-se que os tempos de retenção das soluções na coluna seriam de 15 minutos para o caso das soluções de iões clorito/clorato e 17 minutos para a de iões bromato. De forma a respeitar os tempos de retenção considerados, as bombas peristálticas associadas aos dois sistemas foram configuradas para corresponderem a caudais de 45mL/h e 38mL/h para os tempos de retenção de 15 e 17 minutos respetivamente.

Para os ensaios conduzidos em coluna foi realizado um pré-ensaio de forma a determinar as condições experimentais a usar e verificar se a amostra de carvão ativado seria igualmente eficaz na remoção dos iões considerados com tempos de contacto tão reduzidos.

Para estipular a concentração da solução de teste tomou-se em consideração a razão entre o teor médio em iões clorito/clorato na água proveniente do processo de pré-oxidação e os valores recomendados para estes iões em águas para consumo humano. Determinou-se desta forma que a solução de ensaio teria de concentração 1500 µg/L em ião ClO_2^- e 750 µg/L em ião ClO_3^- , encontrando-se estes valores acima dos existentes em amostras reais, e também acima daqueles recomendados em águas para consumo humano. Para a solução com iões bromato procedeu-se de forma análoga à anterior, isto é, determinando-se como concentração do ensaio 50 µg/L em ião BrO_3^- . Os ensaios tiveram a duração de 5 dias (tabela 21).

ENSAIOS PRELIMINARES EM COLUNA						
IÕES CLORITO/CLORATO				IÕES BROMATO		
[ClO ₂ ⁻] inicial 1500 µg/L + [ClO ₃ ⁻] inicial 750 µg/L				[BrO ₃ ⁻] inicial 50 µg/L		
TEMPO (MIN)	VOLUME (mL)	[ClO ₂ ⁻] DA SOLUÇÃO TRATADA (µg/L)	REMOÇÃO (%)	VOLUME (mL)	[BrO ₃ ⁻] DA SOLUÇÃO TRATADA (µg/L)	REMOÇÃO (%)
15	11	< l.d	100	10	< l.d	100
120	90	< l.d	100	76	< l.d	100
720	540	< l.d	100	456	< l.d	100
1440 (1º Dia)	1080	< l.d	100	912	< l.d	100
4320 (3º Dia)	3240	< l.d	100	2736	< l.d	100
7200 (5º Dia)	5400	< l.d	100	4560	< l.d	100

Tabela 21 - Dados experimentais obtidos para os ensaios preliminares em coluna.

Posteriormente, e uma vez que a empresa teria sobretudo preocupações com a remoção de iões clorito e bromato, e na atual conjuntura de crise económica, a determinação analítica dos valores de remoção relativamente aos iões clorato não foi contemplada, quantificando-se apenas os iões preferenciais nas soluções.

Verificou-se então que durante o período de 5 dias a amostra de carvão ativado Norit1240P apresentou uma taxa de eficiência na ordem dos 100% para ambas as soluções com as concentrações anteriormente referidas. Assim, veio a verificar-se a validade deste material no que diz respeito à remoção das espécies clorito e bromato nos tempos de contacto de 15 e 17 minutos respetivamente, obtendo-se deste modo soluções de água tratadas com concentrações abaixo dos valores legais/recomendados para os iões em questão.

Seguidamente foi realizado um segundo estudo, com concentrações superiores em iões clorito, mantendo-se inalteradas as restantes (150000 µg/L [ClO₂⁻] + 750 µg/L [ClO₃⁻] e 50 µg/L [BrO₃⁻]) durante 11 dias.

A solução com concentração mais elevada para o caso dos iões clorito serviu para aferir de uma forma mais rápida sobre a capacidade de adsorção do material, uma vez que concentrações mais elevadas iriam saturar mais rapidamente o carvão, e desta forma verificar se os valores estimados pelas isotérmicas eram semelhantes aos valores de capacidade de adsorção estimados pelo processo de adsorção em coluna, uma vez que este foi submetido a diferentes condições.

Através das isotérmicas de adsorção estimou-se que cada grama do carvão Norit1240P removeria cerca de 275 mg de iões clorito, o que corresponde a uma taxa de eficiência de remoção na ordem de 92% para uma solução com concentração inicial de 6000 mg/L em iões clorito. Como nesse ensaio foram usadas 5 gramas de carvão, a estimativa de capacidade de

adsorção é de cerca de 1377 mg de íões clorito. Assim, como previsão para o ensaio em coluna e com a atual concentração utilizada de 150 mg/L em íão clorito, 5g de carvão conseguiriam tratar, considerando o caudal estipulado ao fim de 204h (8,5 dias), cerca de 9,18L de solução (tabela 22 e 23).

Relativamente aos ensaios em coluna para a remoção de íões bromato procedeu-se de forma análoga à utilizada para a remoção de íões clorito, mas neste caso considerou-se pela estimativa das isotérmicas de adsorção que indicavam que cada grama deste carvão removeria cerca de 0,0437 mg de íões clorito o que corresponde a uma taxa de eficácia de remoção na ordem dos 87% para uma solução com concentração inicial de 1 mg/L em íões bromato. Desta forma, com 5g deste carvão teríamos como estimativa a capacidade de adsorver até cerca de 0,2185 mg de íões bromato. Assim, como previsão para o ensaio em coluna e com a atual concentração utilizada de 50 µg/L em íão bromato, 5g de carvão conseguiriam tratar, considerando com o caudal estipulado ao fim de 115h (4,8 dias), cerca de 4,37L de solução. Uma vez que este ensaio já teria sido realizado aquando do ensaio preliminar em coluna para remoção de íões bromato, e verificando-se que o carvão continuava a adsorver os respetivos íões com uma taxa de eficácia na ordem dos 100%, decidiu aumentar-se a duração do ensaio para 11 dias (coincidente com a duração do ensaio para remoção dos íões clorito), e desta forma conseguir uma estimativa mais aproximada para a capacidade de adsorção do carvão para os íões BrO_3^- .

ENSAIOS EM COLUNA							MATERIAL	IÃO
IÕES CLORITO/CLORATO			IÕES BROMATO					
[ClO ₂ ⁻] inicial 150000 µg/L + [ClO ₃ ⁻] inicial 750 µg/L			[BrO ₃ ⁻] inicial 50 µg/L					
Tabela 22 - Dados experimentais obtidos para os ensaios em coluna.	VOL ME (mL)	[ClO ₂ ⁻] DA SOLUÇÃO TRATADA (µg/L)	REMO ÇÃO (%)	VOLU ME (mL)	[BrO ₃ ⁻] DA SOLUÇÃO TRATADA (µg/L)	REM OÇÃO (%)	Norit 1240P	Bromato
								Clorito
	1080	-	-	912	-	-	Tabela 23 - valor dos obtidos por em	
	160	< l.d	100	1824	-	-		
	4320 (3º Dia)	3240	-	-	2736	< l.d		100
	5760 (4º Dia)	4320	-	-	3648	-		-
	7200 (5º Dia)	5400	-	-	4560	< l.d		100
	8640 (6º Dia)	6480	5247	97	5472	-		-
	10080 (7º Dia)	7560	-	-	6384	< l.d		100
	11520 (8º Dia)	8640	12363	92	7296	-		-
	12960 (9º Dia)	9720	-	-	8208	< l.d		100
14400 (10º Dia)	10800	-	-	9120	< l.d	-		
15840 (11º Dia)	11880	18813	87	10032	< l.d	100		

Verificou-se assim que durante o período de 11 dias a amostra de carvão ativado Norit1240P conseguiu remover com uma taxa de eficiência na ordem dos 100% a solução de íões bromato com concentração de inicial 50 µg/L, tratando assim cerca de 10,03L de solução. Adicionalmente, é possível determinar que a capacidade de adsorção deste carvão para íões bromato "peca por defeito", e que cada grama deste removerá sempre mais de 100 µg de íões bromato de uma solução.

Relativamente ao ensaio em coluna para a adsorção de íões clorito durante o período de 11 dias, a amostra de carvão ativado Norit1240P conseguiu remover com uma taxa de eficácia máxima de 87% a solução em íões clorito com concentração de 150 mg/L, tratando cerca de 11,88L de solução.

De forma a poder comparar o valor obtido pelo ensaio em coluna com o valor da previsão para a capacidade de adsorção do carvão estimada pela adsorção em batch, e uma vez que esta correspondia ao volume de 9,18L de solução tratada e já que nos ensaios em coluna foi impossível retirar uma amostra referente a esse volume, foi então traçado um gráfico de remoção em íões clorito (%) por volume de solução (mL) (Fig. 52).

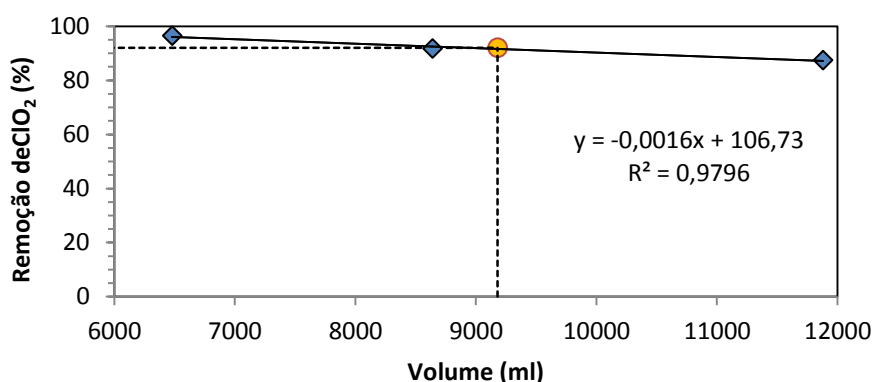


Fig. 52 - Taxa de remoção de íões clorito.

O valor percentual de eficácia de remoção referente a 9,18L foi determinado por interpolação gráfica com um coeficiente de determinação (R^2) de cerca de 0,98 , sendo este de 92% para o respetivo volume.

Através dos ensaios em coluna estimou-se que cada grama do carvão Norit1240P removeria cerca de 275 mg de íões clorito, correspondendo a uma taxa de eficácia de remoção na ordem de 92%. Determinou-se igualmente que o material adsorvia cerca de 312 mg de íões clorito por grama de carvão, se a taxa de remoção diminuísse para 87%. Os valores anteriores podem aparentar

alguma contradição, no entanto pretende explicar-se que o carvão ativado pode adsorver uma maior quantidade de iões clorito, ficando deste modo mais rapidamente saturado, comprometendo a sua taxa de eficácia de remoção e assim apresentando um valor residual de concentração mais elevado em iões clorito na água tratada.

A informação sobre a taxa de remoção, é relevante uma vez que para sistemas industriais nem sempre existe a necessidade de uma total remoção dos contaminantes, mas que as concentrações das espécies sejam controladas e cumpram valores abaixo de um valor máximo limitado/recomendado, sem que apresente riscos para a sociedade e para o ambiente.

A semelhança do valor para a capacidade de adsorção estimado por interpolação gráfica através dos valores obtidos pelos ensaios em coluna (275 mg iões clorito/g carvão), face ao valor estimado pelas isotérmicas de adsorção (275 mg iões clorito/g carvão) indica uma elevada qualidade na estimativa efetuada para a capacidade de adsorção dos materiais pelas isotérmicas de adsorção. Este valor é muito similar mesmo aquando da alteração das condições experimentais realizadas nos ensaios em coluna, nomeadamente com o menor tempo de contacto entre a solução e a superfície do carvão.

Em suma, conseguiu estimar-se a capacidade de adsorção dos respetivos iões considerando taxas de eficácia de remoção de 92% e 100% para adsorção de iões clorito e bromato respetivamente. Estes valores não refletem a capacidade máxima de adsorção do carvão para os respetivos iões, mas sim valores estimados para a capacidade adsortiva em relação às referidas taxas de remoção, conforme pode ser verificado através do diagrama da figura 53, onde A corresponde à capacidade de adsorção de iões bromato e B corresponde à capacidade de adsorção de iões clorito estimados pelos ensaios em coluna para o Carvão Norit 1240P.

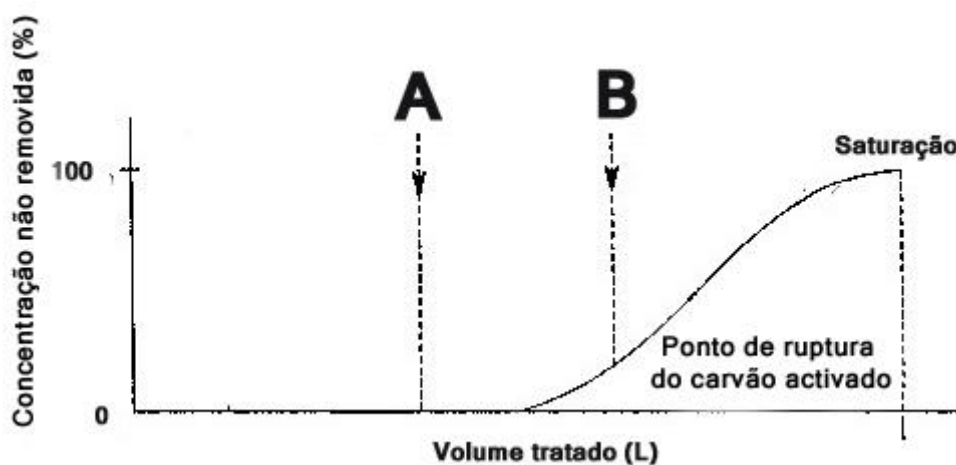


Fig. 53 - Diagrama de saturação do carvão ativado.

Como é possível observar na Fig. 53, e uma vez que a taxa de eficiência de remoção para este carvão se situa na ordem dos 100%, a estimativa para a capacidade de adsorção de íões bromato para este material ainda se encontra longe da sua capacidade máxima de adsorção antes de se atingir o ponto de rutura do carvão e a sua eventual saturação. Desta forma, o carvão terá uma capacidade de adsorção mais elevada do que a estimada pelos ensaios em coluna.

Ainda relativamente aos dados obtidos, estimou-se que cada grama do carvão Norit1240P removeria com uma taxa de eficácia de remoção na ordem dos 92% de íões clorito correspondendo a cerca de 275 mg de íões clorito por grama carvão e com uma taxa de eficiência de remoção na ordem dos 87% cerca de 312 mg de íões clorito por grama de carvão.

Como exercício meramente teórico, e com os valores determinados pelos ensaios em coluna, é possível estimar que para uma solução com concentração de 1500 µg/L, 5 gramas do carvão Norit1240P conseguem tratar com uma taxa de eficiência de remoção na ordem de 92% cerca 918L e com valor residual de íões clorito de até 120 µg/L na solução tratada. Se a taxa de eficiência de remoção diminuísse para 87%, 5 gramas do carvão podem tratar cerca de 1116L com valor residual de até 195 µg/L íões clorito na solução tratada. Assim, em ambas as estimativas a concentração residual será inferior aos valores provisórios recomendados (700 µg/L) para a concentração de íões clorito em solução.

Também no caso dos ensaios em coluna para íões bromato, e embora tenha ficado expresso anteriormente, o carvão terá uma capacidade mais elevada do que a estimada para estes íões aquando do ensaio com concentração de 50 µg/L em BrO_3^- . Neste caso a remoção foi igualmente eficaz, tanto que a concentração residual será inferior aos valores legais (<10 µg/L) para os íões bromato.

Sugere-se ainda que este trabalho seja aprofundado futuramente e devendo ser considerados novos ensaios com maior duração, de forma a complementar a informação obtida, otimizando o processo de tratamento para que se obtenha uma melhor estimativa acerca da capacidade de adsorção, tempo de vida útil e volume máximo de efluente tratado antes de se verificar o ponto de rutura do carvão ativado e a sua eventual saturação. Esta informação indica ainda quando o material deve ser substituído ou regenerado para que sejam cumpridas a legislação atual e futura e consequentemente as respetivas concentrações máximas de íões nas águas tratadas.

5- CONCLUSÕES

Relativamente ao objetivo principal do estudo é possível considerar que este foi alcançado, uma vez que foi possível avaliar a aptidão dos carvões ativados granulares comerciais na remoção dos contaminantes químicos (iões clorito, clorato e bromato) oriundos do processo de pré-oxidação.

As amostras de carvão ativado foram caracterizadas por análise elementar, verificando-se que a composição química destas variava na gama 67-88% para os teores em carbono, 8-25% para oxigénio, 0,1-0,2% para azoto e 0,1-0,3% para hidrogénio.

A análise por difração de raios X permitiu calcular as dimensões da estrutura microcristalina dos materiais, verificando-se que o espaçamento interplanar d_{002} varia entre os 0,35 e 0,37 nm; a largura das microcristalites entre 4,8 e 10 nm; a altura desde 1,18 a 2,47 nm e o número médio de folhas aromáticas entre 3 a 7. Foi ainda possível verificar a presença de impurezas cristalinas, aparentemente constituídas por Si entre outros elementos, tais como Ca, Al, Mg e Na.

A determinação do ponto de carga zero permitiu comprovar que os carvões estudados apresentam propriedades básicas, com valores de pcz acima de 9.

A caracterização das amostras de carvão, por adsorção de azoto em fase gasosa a 77K, revelou materiais com áreas aparentes BET entre 938 e 1209 m²/g. Pelo método DR obtiveram-se volumes de microporos entre os 0,33 e os 0,42 cm³/g. O volume poroso total e a área superficial externa obtiveram-se pelo método α_s , variando estes na gama 0,43-0,51 cm³/g e 38-114 m²/g, respetivamente.

Os ensaios de cinética de adsorção mostraram que o equilíbrio de adsorção é atingido após 3 horas de contacto. Foi igualmente possível determinar que a ordem de reação seria de pseudo-segunda ordem, para as espécies químicas clorato e bromato e de pseudo-primeira ordem para o caso da espécie clorito adsorvida nas diferentes amostras de carvão.

Através das isotérmicas de adsorção em fase líquida, estimou-se a capacidade de adsorção das amostras de carvão para as espécies bromatos, cloritos e cloratos.

Com as indicações dos ensaios anteriores selecionou-se a melhor amostra de carvão ativado - o carvão granular Norit1240P - que foi testado em coluna, de forma a simular o processo de tratamento real.

Os ensaios exploratórios em coluna revelaram excelentes resultados indicando a validade e versatilidade da utilização deste carvão no processo de tratamento, assim como a elevada capacidade de adsorção do carvão para todas as espécies estudadas.

O carvão ativado Norit1240P conseguiu remover com uma taxa de eficiência na ordem dos 100% a solução de iões bromato com concentração inicial de 50 µg/L, tratando assim cerca de 10L de solução. Adicionalmente, é possível indicar que a capacidade de adsorção deste carvão para iões bromato "peca por defeito", e que cada grama deste removerá, sempre, mais de 100 µg de iões bromato de uma solução.

Relativamente ao ensaio em coluna para a adsorção de iões clorito, a amostra de carvão ativado Norit1240P conseguiu remover com uma taxa de eficiência de até 87% a solução em iões clorito com concentração inicial de 150000 µg/L, tratando cerca de 12L de solução. Uma estimativa para a capacidade de adsorção deste carvão para iões clorito seria que cada grama deste removeria cerca de 312 mg de iões de uma solução, com uma taxa de eficácia de remoção de até 87%.

Como base nos valores determinados pelos ensaios em coluna, é possível estimar teoricamente que para uma solução com concentração de 1500 µg/L, 5 gramas do carvão Norit1240P conseguirão tratar, com uma taxa de eficiência de remoção na ordem de 92%, cerca 918L com valor residual de iões clorito de até 120 µg/L na solução tratada. Se a taxa de eficiência de remoção diminuir para 87%, 5 gramas do carvão tratavam 1116L, com valor residual de até 195 µg/L iões clorito na solução tratada. Assim, em ambas as estimativas a concentração residual será inferior aos valores provisórios recomendados (700 µg/L) para a concentração de iões clorito em solução, em águas de consumo humano.

Também no caso dos ensaios em coluna para iões bromato, o carvão terá uma capacidade mais elevada do que a estimada para estes iões, aquando do ensaio com concentração de 50 µg/L em BrO_3^- . Neste caso, a remoção foi igualmente eficaz, tanto que a concentração residual será inferior aos valores legais (<10 µg/L) para os iões bromato em águas de consumo humano.

Finalizando, este estudo exploratório comprovou a aplicação de materiais de carbono comerciais, como os carvões ativados granulares, no tratamento de águas para consumo humano, promovendo assim uma maior qualidade e segurança das mesmas, bem como a garantia do cumprimento da legislação e recomendações atuais, antecipando igualmente futuros enquadramentos neste âmbito e teoricamente apresentarão vantagens a nível económico e também a nível ambiental.

6- PERSPETIVAS DE ATIVIDADE FUTURA

O estudo dos materiais de carbono para aplicações ambientais, nomeadamente no processo de tratamento de águas para consumo humano, está longe de estar terminado. Acresce que a promulgação de diretivas ambientais e de saúde pública sucessivamente mais rigorosas impõem a implementação de novas estratégias para o controlo da qualidade e segurança de águas para consumo humano. Com efeito, e para reforçar a utilidade prática desta dissertação, formulei um conjunto de sugestões para estudos que possam vir a ser desenvolvidos futuramente:

Continuação do trabalho realizado neste estágio, nomeadamente:

- Realização de novos ensaios laboratoriais e/ou à escala industrial com maior duração temporal, para que se possa complementar esta informação inicial e de modo a otimizar o processo de tratamento para os iões clorito, clorato e bromato.
- Definir, quantidades máximas removidas para todos os carvões ativados
- Realização de ensaios para outros contaminantes ambientais como por exemplo ácidos haloacéticos (HAAs) e trihalometanos (THMs).
- Estudar a possibilidade de regeneração dos carvões ativados.
- Repetir os estudos usando carvões ativados granulares regenerados.
- Realização dos ensaios anteriores usando diferentes combinações de materiais como areia e carvão ativado granular.

7- BIBLIOGRAFIA

- [1] - Mendes, B., Oliveira, Santos; F., J. (2004), Qualidade da água para consumo humano. Lidel, Lisboa, Portugal.
- [2] - Legislação Atual, consultada em: <http://www.moptc.pt/tempfiles/20080213150416moptc.pdf>, Janeiro, 2011.
- [3] - Decreto - Lei 306/2007, consultado em: <http://dre.pt/pdfs/2007/08/16400/0574705765.pdf>, Janeiro, 2011.
- [4] - Recomendações OMS, consultado em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf, Janeiro, 2011.
- [5] - Recomendação IRAR n.º 05/2007 - Desinfecção da água destinada ao consumo humano – consultado em http://portal.arsnorte.min-saude.pt/portal/page/portal/ARSNorte/Conte%C3%BAdos/Sa%C3%BAde%20P%C3%BAblica%20Conteudos/Agua_Consumo_Recomendacao_IRAR.pdf, Janeiro, 2011.
- [6] - Recomendação ERSAR n.º 02/2011- Especificação técnica para a certificação do produto água para consumo humano - consultado em: <http://www.ersar.pt/website/ViewContent.aspx?SubFolderPath=%5CRoot%5CContents%5CSitio%5CMenuPrincipal%5CDocumentacao%5COutros documentosIRAR&Section=MenuPrincipal&FolderPath=%5CRoot%5CContents%5CSitio%5CMenuPrincipal%5CDocumentacao&BookTypeID=5&BookCategoryID=2>
- [7] - Empresa AdP, consultado em: www.adp.pt, Janeiro, 2011.
- [8] - Empresa AdA, consultado em: www.aguasdoalgarve.pt, Janeiro 2011.
- [9] - A Origem da Água, consultado em: <http://www.inag.pt/inag2004/port/divulga/pdf/AAguada OrigemaoConsumidor.pdf>, Janeiro, 2011.
- [10] - Glossário Ambiental, consultado em: http://www.aguasdoalgarve.pt/uploads/file/glossario_ambiental/glossario_ambiental.pdf, Fevereiro, 2011.
- [11] - Guia de Tratamento de Água para Consumo Humano das Águas do Algarve, Fevereiro, 2011.
- [12] - Pinto, A. (2008/2009) Apontamentos da cadeira de Tratamento de Águas e Efluentes Líquidos. Universidade de Évora, Évora, Portugal.
- [13] - Vicente, H. (2008/2009) Apontamentos da cadeira de Águas Naturais. Universidade de Évora, Évora, Portugal.
- [14] - Notificação (2009) EPA 816-F-09-0004.
- [15] - Singer, P. C. (1994) Control of disinfection by-products in drinking water. Journal of Environmental Engineering. ASCE, v. 120, p. 727-744.
- [16] - Richardson, S. D. (2003) Disinfection By-Products and Other Emerging Contaminants in Drinking Water. Trends in Analytical Chemistry, v. 22, p. 666-684.

-
- [17] - Yuefeng F.X. (2003) Disinfection Byproducts in Drinking Water. Washington, Lewis Publishers, p. 51 – 66.
- [18] – Lei da qualidade da água, consultado em: http://www.aguaonline.net/fotos/editor2/dl_236_98_1ago_lei_qualidade_agua.pdf, Março, 2011.
- [19] - Weber, W.J. (1984) Evolution of a Technology. Environmental Engineering Division, American Society of Civil Engineers, v. 110, p. 899-917.
- [20] - Rombaldo, C.F.S. (2008) Síntese de Carvão ativado e óleo combustível a partir da borracha de pneu usado. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina, São Paulo, Brasil.
- [21] - Bansal, R.P., Goyal, M. (2005) Activated Carbon Adsorption. CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, USA.
- [22] - Hassler, J. W. (1963) Activated Carbon. Chemical Publishing Co. Inc, New York, USA.
- [23] - Bandosz, T. J. (2006) Activated carbon surfaces in environmental remediation. v.7, Elsevier, Oxford, UK.
- [24] - Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (2006) Activated Carbon. Elsevier, London. UK.
- [25] - Harnish, C. P. (1937) Granular activated carbon filter. Journal of American Water Works Association, v.29, p. 66-71.
- [26] - Figueiredo, J. L., Ramoa Ribeiro, F. (2007) Catálise Heterogénea. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal.
- [27] - Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W. (1999). Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology, and applications. Academic Press, San Diego, USA.
- [28] - Radnia, H., Ghoreyshi, A.A., Habibollah, H. (2011) Isotherm and Kinetics of Fe(II) Adsorption onto Chitosan in a Batch Process. Iranica Journal of Energy and Environment, v. 2, p. 250-257.
- [29] - Carrott, M.M.L. Ribeiro (2005) Apontamentos da disciplina de Química de Superfícies, Universidade de Évora, Évora, Portugal.
- [30] - Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T. (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). Pure Applied Chemistry, v. 57, p. 603–619.
- [31] - Unger, K.K., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.W.S. (1991) Characterization of porous solids: an introductory survey in Characterization of Porous Solids II. Elsevier Science, London, England, chapter 1, p. 16-26.
- [32] - Furuya, E.G., Chang, H.T., Miura, Y., Noll, K.E. (1997), A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon. Separation and Purification Technology, v. 11, p. 69-78.
-

-
- [33] - Snoeyink, V. (1990) Adsorption of organic compounds. Water quality & treatment: a handbook of community water supplies. American Water Works Association and McGraw-Hill, New York, USA.
- [34] - Di Bernardo, I., Dantas, A.D.B. (2005) Métodos e técnicas de tratamento de água. Rima Editora, São Carlos, Brasil.
- [35] - Diniz, S., Ferreira F., Sidney, S. (2006) Controle da formação de sub-produtos da desinfecção (THMs) em águas de abastecimento. EPUSP, São Paulo, Brasil.
- [36] - Salame, I.I., Banderz, T.J. (2003) Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. Colloids and Interface Science, v. 264, p. 307-312.
- [37] - Ania, C.O, Parra, J.B, Pis, J.J. (2002) Effect of texture and surface chemistry on adsorptive capacities of activated carbons for phenolic compounds removal. Fuel Processing Technology, p. 77-343.
- [38] - Rodríguez-Reinoso, F., Sepúlveda-Escribano, A. (2001) Porous carbons in adsorption and catalysis, in Handbook of surfaces and interfaces of material, H.S. Nalwa Ed., Academic Press, San Diego,USA, v.5, p. 309.
- [39] - Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., López-Ramon, M. V., Carrasco-Marín, F. (1995) Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal. Carbon v. 6, p. 845-851.
- [40] - Podkoscielny, P., A., Marijuk, O.,V. (2003) Heterogeneity of active carbons in adsorption of phenol aqueous solutions. Applied Surface Science, v. 205,p. 297-303.
- [41] - László, K., Podkoscielny, P., Dabrowski, A. (2003) Heterogeneity of polymer-based active carbons in adsorption of aqueous solutions of phenol and 2,3,4-trichlorophenol, Langmuir, v. 19, p. 5287-5294.
- [42] - Yang, T., Lua, A.C. (2003) Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation. Colloid And Interface Science, v. 267. p. 408-417.
- [43] - Understanding Activated Carbons. (2009) Norit Technical Paper, 00-010-TP.
- [44] - Activated Carbon, What is it, how does it work. Calgon Carbon Informative Bulletin, IB-1013-12/99.
- [45] - Activated Carbon Principles. Calgon Carbon Informative Bulletin, IB-1035-05/93.
- [46] - Stone, G. (1999) Several factors Play role in gac selection. Calgon Carbon Informative Bulletin.
- [47] - Di Bernardo, L. (1993) Métodos e técnicas de tratamento de água. Associação Brasileira de Engenharia Ambiental (ABES), Rio de Janeiro, Brasil.
- [48] - Rouquerol, J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.H., Pernicone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W., Unger K.K. (1994) Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). Pure and Appl. Chem., v. 66, p. 1739-1758.
-

-
- [49] - Glossary of terms – Adsorption. (1993) Calgon Carbon Informative Bulletin, IB-1032-06.
- [50] - Raposo, F., De la Rubia Romero, M.A., Borja, R. (2008) Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. *Hazardous Materials*, v. 165, p. 291-299.
- [51] - Radovic, L. R., Silva, I. F., Ume, J. I., Menéndez, J. A., Leon y Leon, C. A., Scaroni, A. W. (1997) An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electronwithdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbon. *Carbon*, v 9, p. 1339-1348.
- [52] - Moreno-Castilla, C. (2004) Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, v. 42, p. 83-94.
- [53] - Barton, S.S., Evans, B.J.M., Halliop, E., Macdonald, F.A.J. (1997) Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon*, v.35, p. 1361-1366.
- [54] – Activated Carbon, consultado em: http://doultonusa.com/HTML%20pages/activated_carbon_water_filtration.htm, Fevereiro, 2011.
- [55] – What is activated carbon, consultado em: <http://www.chemvironcarbon.com/en/activated-carbon/what-is-activated-carbon>, Fevereiro, 2011.
- [56] – Carbon Basics, consultado em: <http://www.activatedcarbon.com.au/carbonbasics.htm>, Fevereiro, 2011.
- [57] - <http://www.chemvironcarbon.com/>, Fevereiro, 2011.
- [58] - Filho, S. S. (2006) Optimização da aplicação do carvão activado em pó no tratamento de água visando a redução de compostos orgânicos causadores de odor e sabor em águas de abastecimento, Relatório de Pesquisa junto do Laboratório de Saneamento ‘Lucas Nogueira Garcez’, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- [59] - Mucciato, J. C. (2006) Conceitos e Aplicações do Carvão Activado. *Revista Meio Filtrante*, Ano V – Edição nº 22 - Setembro/Outubro.
- [60] - Folheto Técnico Norit (2009) - Potable water B/E 2-2009.
- [61] - <http://www.norit-ac.com/english/activatedcarbon.asp?submenuCat=introduction>, 2011.
- [62] - Najm, I. N., Snoeyink, V. L., Lykins, B. W., Adams, J. Q. (1991) Powdered activated carbon for drinking water treatment: A critical review. *Water Works Assn.*,v. 83,p. 65-76.
- [63] - Babi, K. G., Koumenides, K. M. (2003) Pilot study of the removal of THMs, HAAs and DOC from drinking water by GAC Adsorption. Galatsi Water Treatment Plant, Athens, CEST2003, p. 52-63.
- [64] – Aplicação de GAC's, consultado em: <http://www.chemvironcarbon.com/en/applications/drinking-water-treatment/municipal-and-industrial>, Fevereiro, 2011.
-

-
- [65] - Folheto Técnico – Granular Activated Carbon – Reclamation- Managing water in the west – TSC's Water Treatment Engineering and Research Group - U.S. Department of the interior Bureau of reclamation.
- [66] - Publication No. 1 (2009) Activated Carbon Treatment of Private Drinking Water Systems - EPA Office of Groundwater and Drinking Water.
- [67] - Vickers, A.P.M, Van Stone, G. (1995) GAC can be affordable alternative. Water Supply, American City & County, v. 110, p. 54.
- [68] - Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. (1998) Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, p. 76-77; p. 271-294.
- [69] - Gregg, S. J., Sing, K. S. W. (1982) Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London, UK.
- [70] – Nabais, J.M.V., Laginhas, C., Carrott, P.J.M., Carrott, M.M.L. Ribeiro (2010) Thermal conversion of a novel biomass agricultural residue (vine shoots) into activated carbon using activation with CO₂. *Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 87, p. 8-13.
- [71] - Nabais, J. M. V., Laginhas, C., Carrot, P.J.M., Carrot, M.M.L. Ribeiro (2011) Production of activated carbons from almond Shell. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 234-240.
- [72] - Mourão, P.A.M., C. Laginhas, F. Custódio, J.M.V. Nabais, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott. (2011) "Influence of oxidation process on the adsorption capacity of activated carbons from lignocellulosic precursors. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 241-246.
- [73] - Nabais, J.M.V., Nunes, P., Carrott, P.J.M., Carrott, M.M.L. Ribeiro, Macías García, A., Díaz-Díez, M.A. (2008) Production of activated carbons from coffee endocarp by CO₂ and steam activation. *Fuel Processing Technology*, v. 89, p. 262-268.
- [74] - Rodrigues-Reinoso, F., Sábio-Molina, M., (2004) El carbón activado como adsorbente en descontaminacion ambiental. *Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica, Universidade de Alicante, Alicante, Espanha.*
- [75] - Zhang, T., Walawender, W., Fan, L.T., Fan, M., Daugaard, D., Brown, R.C. (2004) Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation, *Chemical Engineering Journal*, v. 105, p. 53-59.
- [76] - Martínez, M.L., Torres, M.M., Guzmán C.A., Maestri D.M., (2006) Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut Shell. *Industrial Crops and Products*, v. 23, p. 23-28.
- [77] - Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F. (2004) Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 115, p. 24-25.
- [78] - Attia, A.A., Girgis, B.S., Fathy, N.A. (2008) Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies. *Dyes and Pigments*, v. 76, p. 282-289.
-

-
- [79] - Boonamnuyvitaya, V., Sae-ung, S., Tantheapanichakoon, W. (2005) Preparation of activated carbon from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Separation and Purification Technology*, v. 42, p. 159 – 168.
- [80] - Rodriguez-Reinoso, F. (1997) Activated carbon: Structure characterization preparation and applications. In: *Introduction to Carbon Technologies*, Marsh, H., Heintz, E.A., Rodriguez-Reinoso, F. (eds.), Universidad de Alicante, Alicante, Spain, p. 35.
- [81] - Girgis, B. S., El-Hendawy, A. A. (2002) Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 52, p. 105-117.
- [82] - Smisek, M., Cerny, S. (1970) *Active carbon: manufacture, properties and applications*. Elsevier, New York, USA.
- [83] - Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M., (2005) Adsorption of phenolic compounds by activated carbon — a critical review. *Chemosphere*, v.58, p. 1049–1070.
- [84] - Radhika, M., Palanivelu, K. (2006) Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent — Kinetics and isotherm analysis. *Hazardous Materials*, v. 138, p. 116.
- [85] - Understanding Activated Carbons - Norit Technical Paper 00-010-TP.
- [86] - Schaeffer, K., Potwira, R. (2008) Coconutshell versus Bituminous Coal Activated carbon. *Water Conditioning & Purification Magazine*, p. 1-3.
- [87] - Calgon Carbon Corporation – Technical Paper - IB-1017-06/95.
- [88] - Department of the Army (2001) Adsorption design guide. *Engineering and Design*, DG 1110-1-2 U.S.
- [89] - GAC Selection, consultado em: <http://www.calgoncarbon.com/documents/SeveralFactors-GACSelection.pdf>, 2011.
- [90] - Hsieh, C.T, Teng, H. (2000) Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. *Carbon*, p. 863-869.
- [91] - Calgon Carbon Corporation – Technical Paper - IB-1013-12/99.
- [92] - Calgon Carbon Corporation – Technical Paper - IB-1017-06/95.
- [93] - Chang, R., (1994) *Química*. McGraw Hill Book Co., Lisboa, Portugal.
- [94] - Atkins, P. (2002) *Atkins Physical Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, UK.
- [95] - Carrott, P.J.M., Nabais, J.M. V., Carrott, M.M.L. Ribeiro., Pajares, J.A (2001) Preparation of activated carbon fibres from acrylic textile fibers. *Carbon*, v. 39, p. 1543–1555.
- [96] - Li, Z.Q., Lu, J.C. (2007) X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon*, v. 45, p. 1686–1695.
-

-
- [97] - Galacho, C., Carrott, M.M.L. Ribeiro, Carrott, P.J.M. (2007) Structural and catalytic properties of Ti-MCM-41 synthesised at room temperature up to high Ti content. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 100, p. 312-321.
- [98] – Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, p. 309.
- [99] – Carrott, M.M.L. Ribeiro (2009/2010) Apontamentos de adsorção em materiais nanoporosos. Universidade de Évora, Évora, Portugal.
- [100] - Carrott, M.M.L. Ribeiro (2008) Physisorption of gases by solids: fundamentals, theories and methods for the textural characterisation of catalysts in *Catalysis from Theory to Application - an Integrated Course*, Figueiredo, F.L., Pereira, M.M., Faria, J.L. (Eds), Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, Cap. 4, p. 83-105.
- [101] - Carrott, P.J.M., Carrott, M.M.L. Ribeiro, Candeias, A. J. E., Ramalho, J.P.P. (1995) Numerical simulation of surface ionization and specific adsorption on a two-site model of a carbon surface. *Chemical Society Faraday Transactions*, v.91, p. 2179-2184.
- [102] - Zalac, S., Kallay, N. (1992) Application of Mass Titration to the Point of Zero Charge Determination. *Colloid and Interface Science*, v 149, p. 233-240.
- [103] - PUC Rio - Adsorção em carvões activados e outros materiais. Certificado Digital nº 0511121/CA – Capítulo 3.
- [104] - Oliveira, E.A., Nóbrega, J.A., (2005) Equilibrium studies for sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 3485-3490.
- [105] - Ho, Y.S., McKay, G., (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v.34, p. 451-465.
- [106] - Chakravarty, S., Pimple, S., Chaturvedi, H. T., Singh, S., Gupta, A.K.K. (2008) Removal of copper from aqueous solution using newspaper. *Hazardous Materials*, v. 159, p. 396-403.
- [107] - Ho, Y.S., McKay, G. (1999) The Kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, v. 34, p. 735-742.
- [108] - Rodrigues-Reinoso, F. (2004) Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. Cyted, Universidade de Granada, Granada, Espanha.
- [109] - Kumar, K., Sivanesan, S. (2006) Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. *Hazardous Materials*, v. 134, p. 237-244.
- [110] - Halim, H., Mee, K. (2011) Adsorption of Basic Red 46 by Granular Activated Carbon in a Fixedbed Column. *International Conference on Environment and Industrial Innovation IPCBEE v.12*, LACSIT Press, Singapore.
- [111] - Jusoh, A.b., Cheng, W.H., Low, W.M., Ali, N., Megat Mohd Noor, M.J. (2005) Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. *Desalination*, v. 182, p. 347-353.
-

-
- [112] - Noh, J.S., Schwarz, J.A. (1989) Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Colloid and Interface Science*, v. 130, p. 157-164.
- [113] – Carrott, P.J.M., Roberts, R.A., Sing, K.S.W. (1987) Standard Adsorption Data for Non-Porous Carbons. *Carbon*, v.25, p. 769-770.
- [114] - Nguyen, C., Do, D. D. (2001) The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. *Carbon*, v. 39,p. 1327–1336.
- [115] - CECA - Acticarbone 1240W - CECA Technical Datasheet - ITL10011_E05.
- [116] - Coelho, C., Oliveira, A.S., Pereira, M., Nunes, O.C. (2006) The influence of activated carbon surface properties on the adsorption of the herbicide molinate and the bio-regeneration of the adsorbent. *Hazardous Materials*, v. 138, p. 343–349.
- [117] – Nasrin, R., Minzi, P., Sand, G. (2000) Determination of fractal dimensions of solid carbons from gas and liquid phase adsorption isotherms. *Carbon*, v. 38, p. 573–588.
- [118] – Kalkan, Ç., Yapsakli, K., Mertoglu, B., Saatci, A. (2011) Evaluation of Biological Activated Carbon (BAC) process in wastewater treatment secondary effluent for reclamation purposes. *Desalination*, v. 265, p. 266–273.
- [119] - Bradley, R.H., Rand, R. (1995) On the physical adsorption of vapors by microporous carbons, *Colloid and Interface Science*, v. 169, p. 168-176.